

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**Quimisorción de hidrógeno y otros métodos para la
determinación de la superficie metálica y tamaño de
partícula de catalizadores de platino y rodio soportados**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Patricio Reyes Núñez

Madrid, 2015

Patricio Reyes Nuñez

TP
1980
143



* 5 3 0 9 8 5 4 2 5 5 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-53-044301-4

QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO Y OTROS MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN
DE LA SUPERFICIE METÁLICA Y TAMAÑO
DE PARTÍCULA DE CATALIZADORES DE PLATINO Y RODIO SOPORTADOS

Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1980



BIBLIOTECA

© Patricio Reyes Núñez
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-37429-1980

Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Catálisis y Petro-
leoquímica del CSIC, bajo la dirección del Dr. D. Jesús Pajares Somoano a
quien deseo expresar mi más sincero agradecimiento por su constante apoyo
y estímulo.

Quiero asimismo agradecer al Dr. Gojko Kremenec Orlandini, director
del citado Instituto, por las facilidades recibidas.

Agradezco también a los Dres. D. José Luis García Fierro y Doña Sa-
garrio Mendioroz y, en particular, a la srta. María Antonia García Olías,
por su valiosa colaboración en distintas etapas de este estudio.

Finalmente, deseo agradecer a la Universidad de Concepción, Chile,
por haberme dado la posibilidad de realizar este trabajo.

INDICE

I N D I C E

	Pág.
I.- INTRODUCCION	1
I.1. Quimisorción selectiva como método para la determinación de la superficie metálica y tamaño de partícula de catalizadores metálicos soportados	2
I.1.1. Historia	2
I.2. Métodos físicos	6
I.3. Panorama y objetivos del presente trabajo	8
II.- MATERIALES Y PREPARACION DE LOS CATALIZADORES	12
II.1. Soportes	13
II.2. Reactivos	18
II.3. Gases	23
II.4. Impregnación e intercambio de metales soportados	23
II.5. Preparación (impregnación) de catalizadores Pt/Al ₂ O ₃ , Pt/SiO ₂ , Rh/Al ₂ O ₃ y Rh/SiO ₂	25
II.6. Preparación (intercambio iónico) de catalizadores Pt/zeolita Y y Rh/zeolita Y	26
II.7. Reducción	27
II.8. Análisis químico	28
III.- APARATOS Y METODOLOGIA	31
III.1 Aparato volumétrico de adsorción	32
III.1.1. Determinación de una isoterma	37
III.1.2. Cálculo de dispersiones, superficies metálicas y tamaños de cristal	

II

III.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	40
III.2.1. Procedimiento experimental. Método de réplica extractiva	41
III.2.2. Técnica de corte con ultramicrotomo	42
III.3. Difracción de rayos X (XRD o WAS)	43
III.3.1. Determinación del tamaño de cristal por el método de Debye-Scherrer	44
III.4. Espectroscopía IR	46
III.5. Aparato BET	49
III.6. Porosimetría	49
III.7. Densidades real y aparente. Volumen total de poros	50
III.8. Determinación de tamaño de grano	50
IV.- CORRECCION DEBIDA AL SOPORTE	51
IV.1. Corrección debida al soporte	52
IV.2. Métodos para hacer la corrección	54
IV.3. Adsorción de hidrógeno sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	54
IV.3.1. Experimentos previos	54
IV.3.2. Pseudoisotermas	57
IV.3.3. Corrección	57
IV.4. Adsorción de hidrógeno sobre sílice	62
IV.5. Adsorción de hidrógeno sobre zeolita YNa. Isóbara de adsorción y correcciones	63
IV.6. Recomendaciones sobre procedimientos para la corrección del gas adsorbido sobre el soporte ($\text{H}_2, \text{O}_2, \text{CO}$)	69
V.- DISPERSION METALICA DE CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO	71
V.1. Limpieza superficial	72

III

V.2. Quimisorción de hidrógeno	75
V.2.1. Experimentación preliminar a diferentes temperaturas. Isóbaras de adsorción	75
V.2.2. Mecanismo de la adsorción de hidrógeno sobre platino. Estequiometría	79
V.2.3. Resultados experimentales sobre muestras Pt/ γ -Al ₂ O ₃ Pt/SiO ₂ y Pt/zeolita Y con diferentes contenidos en platino	83
V.2.4. Quimisorción a presiones bajas	88
V.2.5. Quimisorción a 250°C	92
V.2.6. Comparación de procedimientos	92
V.3. Otros métodos de quimisorción selectiva	97
V.3.1. Quimisorción de CO	97
V.3.2. Quimisorción de oxígeno	99
V.3.3. Valoraciones O ₂ -H ₂	105
V.4. Métodos físicos	111
V.4.1. Microscopía electrónica	112
V.4.2. Difracción de rayos X (WAXS)	119
V.5. Discusión	125
VI.- DISPERSION METALICA EN CATALIZADORES DE RODIO SOPORTADO	131
VI.1. Limpieza	132
VI.2. Quimisorción de hidrógeno	134
VI.2.1. Isotermas de adsorción a diferentes temperaturas. Isóbaras de adsorción	134
VI.2.2. Mecanismo de la adsorción de hidrógeno sobre rodio. Estequiometría	139
VI.2.3. Resultados de quimisorción de hidrógeno sobre mues- tras Rh/Al ₂ O ₃ , Rh/SiO ₂ y Rh/zeolita Y con diferentes contenidos	140

IV

en rodio

VI.3. Quimisorción de CO	149
VI.4. Quimisorción de oxígeno	151
VI.5. Valoraciones O_2-H_2	162
VI.6. Microscopía electrónica	162
VI.7. Difracción de rayos X	170
VI.8. Discusión	170
 VII.- RESUMEN Y CONCLUSIONES	 178
 VIII.- BIBLIOGRAFIA	 185

I.- INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

I.1. QUIMISORCION SELECTIVA COMO METODO PARA LA DETERMINACION DE LA SUPERFICIE METALICA Y TAMAÑO DE PARTICULA DE CATALIZADORES METALICOS SOPORTADOS.

I.1.1. Historia

La aplicación de la quimisorción selectiva de gases a la determinación de la superficie activa de un catalizador se inició tan pronto como Taylor (1) introdujo el concepto de centros activos (1925). Benton (2) en 1926 trató de determinar la superficie específica de negro de platino a través de la quimisorción de CO, H₂ y O₂, y en el año 1932, Frumkin (3) estudió la cinética de adsorción de hidrógeno sobre platino soportado. Los resultados obtenidos fueron ambiguos, debido a que aún no se disponía en los laboratorios de aparatos regulares de alto vacío y no se tenía idea de la dificultad que implicaba la limpieza de la superficie del metal previamente a los experimentos. Tras algunos otros intentos fallidos - p.ej., de Boer (4) trató de utilizar la quimisorción de agua en el año 1932 - se abandonó momentáneamente este tipo de experimentación.

En el período 1935-1940 tras el éxito en la aplicación de la ecuación BET, Brunauer y Emmett (5) desarrollaron su famoso método de diferencia de dos isotermas sucesivas de CO a -196°C (la primera correspondiente a la suma de - CO quimisorbido y CO adsorbido físicamente; la segunda exclusivamente debida a la adsorción física) para la determinación de la superficie metálica en ca-

talizadores $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ para la síntesis del amoníaco. Tras este primer logro, la quimisorción se mantuvo en la década de los cuarenta como método paralelo al BET para la determinación de la superficie metálica en filamentos y - filmes, pues las menores presiones residuales empleadas compensaban el fuerte error que implicaba las pequeñas diferencias de presión medidas siguiendo el método BET, Beeck (6), en su revisión del año 1950, toma la cantidad de hidrógeno adsorbido a 0,1 mmHg como correspondiente a la monocapa sobre el metal, con una estequiometría $\text{H}_{\text{ad}}:\text{Pt}_s=1:1$.

Un intento más serio en la aplicación de la quimisorción selectiva a la determinación de la superficie metálica de metales soportados es el - de Boreskov y Karnauchov (7) en el año 1952, que estudian la quimisorción de hidrógeno entre 1 - 760 mmHg sobre catalizadores Pt/SiO_2 , y recomiendan para la monocapa la cantidad neta adsorbida a 250°C. En el año 1960 la aplicabilidad del método comienza a tomar auge, apareciendo cuatro artículos importantes (8-11) y discutiéndose el método en el II Congreso Internacional de Catálisis en París. A partir de este momento se pueden contar por centenares los estudios realizados de aplicación de la quimisorción de distintos gases a diferentes sistemas catalíticos y por millares los artículos en que un método de quimisorción se ha utilizado para la caracterización superficial del catalizador, pudiendo decirse que actualmente ningún trabajo sobre catalizadores multicomponentes es admitido a publicación si no lleva aparejado la determinación de la dispersión del componente metálico. A similitud con los trabajos de catálisis enzimática, la utilización del "turnover number", o actividad catalítica referida a centro superficial es de utilización general en catálisis sobre métodos soportados después de su introducción por Boudart (12).

1.1.2. Estado actual

Una serie de gases - H_2 , CO, CO_2 , O_2 , N_2 , NO, etileno, CS_2 , benceno, tiofeno, tiofenol - han sido utilizados como adsorbtivos sobre diferentes sistemas metal/soporte aprovechando su capacidad para la formación de enlaces covalentes con el componente metálico. Sin embargo, la posibilidad de producir quimisorciones de tipo disociativo, complica considerablemente la razón estequiométrica (número de moléculas o átomos de gas adsorbido/número de átomos superficiales de metal) para las moléculas gaseosas con varios átomos. De ahí que cada día sean menos los gases que se utilizan con este fin, quedando actualmente la serie reducida a H_2 , CO, y O_2 , que además de presentar teóricamente un mecanismo de quimisorción sencillo, son difícilmente activados por los soportes. Incluso el uso del oxígeno, gas muy activo químicamente, que provoca oxidaciones másicas de muchos metales en condiciones de temperatura y presión suaves, está quedando restringida a metales de los grupos B, que no quimisorben hidrógeno y CO, Shelef (13) ha aconsejado la utilización del NO, pero su más difícil manejo experimental y el no ofrecer particulares ventajas, hace que no se haya generalizado su uso.

El hidrógeno se está revelando como el gas dominante para estos usos de la quimisorción, con una cierta competencia del CO en el caso de los metales, que como el paladio, forman hidruros o cuando se prefiere el trabajo con aparatos estáticos con un sistema de detección gravimétrico, debido a su mayor peso relativo. Sobre todo, este último gas ha sido muy utilizado, en trabajos de tipo industrial (14,15). Pero cualquiera que sea el gas utilizado, el valor calculado para la superficie metálica o el tamaño de partícula de un catalizador metálico a partir de la cantidad de gas adsorbido ha dependido mucho de las condiciones experimentales en que se realiza la medida que posteriormente se atribuye a la monocapa. Si consideramos idealmente, que un ca-

talizador comienza a mostrar propiedades metálicas cuando el tamaño de partícula es, como mínimo, de 15-20 Å, y que p.ej., un catalizador de platino, - que cristalice idealmente en cubos, cuando estos cubos tienen 137 Å de arista (50 átomos de Pt) presenta en la superficie solamente un 13% de los átomos totales de platino (lo que, considerando la necesidad de un uso adecuado de un catalizador de metal precioso, muy caro, se podría definir como un catalizador prácticamente "muerto" (16)), tenemos que para caracterizar la fase superficial de estos catalizadores hay que determinar tamaños de partículas entre 20-100 Å (superficies metálicas de $-117 - 23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \text{ Pt}$) con una tolerancia mínima.

La selección de unas condiciones experimentales correspondientes a la formación de una monocapa de gas quimisorbido sobre diferentes sistemas metal/soporte no es fácil y cuatro Comités están tratando actualmente de estudiar y estandarizar métodos con este fin, que se puedan utilizar para dar la superficie metálica o para la selección científica de catalizadores comerciales, de un modo similar a como se adoptó para la determinación de la superficie total el método BET: a) Un Comité norteamericano, auspiciado por la American Standard for Testing of Materials y la American Chemical Society, que preside Farrauto (17), b) Un Comité ruso encabezado por Boreskov (18), c) Un proyecto conjunto SCI/IUPAC/NPL (Society of Chemical Industry(IUPAC/Natural Physical Laboratory) (19) y d) Un grupo de Catálisis del Consejo de Europa, que dirige Derouane (20). Estos dos últimos grupos presentan una serie de investigadores comunes. La situación de los trabajos de los distintos Comités fué presentada en el último Congreso sobre "Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts", auspiciado por B. Delmon, en Bruselas, en septiembre de 1979. El Comité norteamericano es el que lleva sus trabajos más adelantados y en mayo del pasado año ya disponía de un anteproyecto (21) para sacar un método estandar ASTM para la determinación de dispersiones metálicas de catalizadores sin usar de platino soportado so-

bre SiO_2 , Al_2O_3 y sílice-alúmina, por extrapolación a presión cero de la isoterma de adsorción de hidrógeno a temperatura ambiente obtenida a 100-300 mmHg que se discutirá con detalle más adelante.

I.2. Métodos físicos

De entre las varias decenas de métodos físicos utilizados en la determinación del tamaño de partícula de polvos (22), solamente tres han tenido - aplicabilidad para la medida del tamaño de partícula de un metal soportado: la microscopía electrónica de transmisión (TEM) la difracción de rayos X y el scattering de rayos X de ángulo bajo (SAXS, Small Angle X-ray Scattering). La utilización de este último método ha estado bastante restringida, debido a la necesidad de emplear cámaras especiales y a problemas de interpretación de medidas y de eliminación del "scattering" simultáneo originado por el sistema poroso del soporte. Este último problema ha sido casi eliminado, rellenando los - poros del soporte con un líquido de densidad electrónica parecida (p.ej., -- CH_2I_2 para alúmina). Una revisión reciente de las aplicaciones del SAXS en Catálisis ha sido realizada por Whyte (23) . El método, algo lento y de no fácil interpretación , presenta la ventaja de dar una distribución completa de los distintos tamaños de partícula metálica hasta un límite inferior tan bajo como 10 Å

Si la microscopía óptica es el método rey en las medidas del tamaño de grano de un polvo cualquiera (24), con algunos matices diferentes, el microscopio electrónico de transmisión ocupa un lugar similar cuando se trata de determinar el tamaño de partícula de un metal soportado. Con poderes de resolución entre 2,5 - 4,0 Å para un buen aparato comercial convencional, permite la medida de partículas con tamaños por encima de unos 10 Å. Presenta los inconvenientes siguientes:

a) Posibilidad de que la muestra sea poco representativa, lo que obliga a la realización de un número suficiente de microfotografías y el conteo de un número elevado de partículas para obtener una media estadística (entre 500-2.000 partículas).

b) Muchos sistemas metal/ soporte presentan problemas de contraste. Salvo el carbón activo, casi todos los soportes son malos conductores lo que obliga a la utilización de la técnica de réplica u otros procedimientos especiales, conforme al sistema.

c) El conteo es lento y tedioso, por lo que es un método que se puede utilizar en un estudio cuidadoso sobre una muestra particular, pero es inaplicable a estudios sobre un número elevado de muestras o en trabajos de rutina.

La difracción de rayos X (llamada también WAXS, Wide Angle X-ray Scattering) es un método que puede dar rápidamente valores estimativos del tamaño de partícula de un metal en presencia del soporte, con límites entre 30-500 Å, con un error usualmente del 20-50%. Prácticamente sólo exige la disponibilidad de un buen difractómetro automático y unos mg de polvo. En el análisis de los difractogramas hasta ahora se ha utilizado generalmente la sencilla expresión de Debye-Scherrer en sus variantes de anchura a la mitad del pico y a partir de la relación área integral/altura. Probablemente se pueda afinar bastante más a partir de análisis más rigurosos (25) (incluso se puede llegar a la determinación de la curva de distribución de tamaños) pero a costa de disminuir su rapidez. Hasta ahora ha dado valores relativamente altos por comparación con otros métodos - mide un diámetro medio de volumen y

y además no detecta las partículas demasiado finas, menores de 30 Å - pero ha sido utilizado con fines comparativos, por numerosos investigadores (26-28).

Nuevos métodos aparecen -estos últimos años: así, se puede obtener información sobre el tamaño de la partícula a partir del perfil e intensidad de los picos de los espectros XPS (29). La microscopía electrónica de "scanning" está mejorando su sensibilidad día a día, habiéndose pasado de poderes de resolución de unos 300 Å (límite de sensibilidad - 1000 Å) a avances experimentales recientes que han supuesto un incremento en un orden de 10. Finalmente la microsonda laser-Raman permite la realización de microfotografías utilizando una raya Raman propia de un componente en una mezcla de multicomponentes, pero los dos aparatos que tiene en fase experimental de desarrollo Jobin-Yvon, aún no han alcanzado el nivel comercial (30).

I.3. Panorama y objetivos del presente trabajo.

La aplicación de distintos métodos a la determinación de la dispersión metálica puede dar lugar a resultados francamente diferentes para un mismo catalizador, por diversas razones que se discuten en detalle más adelante. Sin embargo, en el momento actual, demostrada la correlación directa actividad catalítica-superficie metálica es necesario disponer de métodos reproducibles para la medida de esta última propiedad con una tolerancia limitada. A falta de criterios de estandarización, las consultas que han llegado a este Laboratorio para la caracterización de catalizadores, principalmente de níquel y paladio, procedentes de la Industria (31-32), otros Centros del CSIC y diferentes Departamentos Universitarios (33) son numerosos. De ahí que en el año 1977 se presentase un proyecto de investigación a la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica para realizar un "Estudio sistemático

de métodos para la determinación de la superficie activa de catalizadores metálicos soportados". El proyecto, que proponía un estudio sobre diferentes métodos para la determinación de la superficie metálica y/o tamaño de partícula de catalizadores de platino y osmio fué posteriormente aprobado y fué el fundamento económico de la presente tesis doctoral. En ésta se planteó un problema similar al del proyecto sobre dos metales: a) el platino, por ser el más importante de los catalizadores de metales nobles (de combustión, reformado, fabricación de ácido nítrico, etc,) y el estudio y puesta a punto de un método estandar es un problema a nivel mundial, en el que están interesados muchos laboratorios y firmas comerciales y b) el rodio, que es el catalizador más activo en hidrogenación, muy utilizado en el Laboratorio como catalizador en fase homogénea, y del que se está haciendo un estudio conjunto, como catalizador de hidrogenación de olefinas, soportando sobre una resina de tipo duolite, con el grupo que el Prof. L. Oro dirige en la Universidad de Zaragoza.

En principio se decidió utilizar como soportes los más usuales, alúmina y sílice, y con vista a sus futuras aplicaciones, zeolita Y. El planteamiento y objetivos del trabajo fué el siguiente:

1) Estudio de las condiciones experimentales más adecuadas para la utilización de la quimisorción de hidrógeno como método para la determinación de la superficie metálica y tamaño de partícula, partiendo de la base que es el método más prometedor. El trabajo llevaba consigo un estudio experimental previo del método apropiado de limpieza de la superficie de Pt y Rh, y un extenso estudio sobre la corrección debida a los soportes puros, que se recoge independientemente en el capítulo IV.

2) Otros métodos de quimisorción. Se quería comparar, con la quimisorción de hidrógeno fundamentalmente, resultados obtenidos de la quimisorción directa de CO. El problema llevaba consigo un estudio complementario de espectroscopía IR, a fin de conocer la importancia relativa de las formas lineal y puenteada. Asimismo, se consideró interesante comparar los resultados obtenidos a partir de la quimisorción directa de oxígeno. Y, finalmente, debido a su extraordinario impacto en los últimos años, obtener también resultados siguiendo el método de valoración oxígeno-hidrógeno de Benson y Boudart (34).

3) Métodos físicos. Utilización de la microscopía electrónica de transmisión y de la difracción de rayos X pues se disponía de aparatos accesibles en Centros próximos. No se pudo, desde un principio, utilizar el método SAXS por no disponer de un aparato adecuado.

El ataque del problema se hizo desde los dos frentes de estudio fundamental y de promoción de un método sencillo para análisis de rutina. En la preparación de catalizadores se trató de conseguir tamaños de partícula que no fueran menores de 15 Å , pues a mayores dispersiones se entra en una química de "clusters", en la que puede ser difícil de reconocer las propiedades metálicas, pero que tampoco se alejaran demasiado de los buenos catalizadores comerciales, con tamaños próximos a los 30 Å (35).

A continuación se describe el trabajo realizado. En los capítulos II y III se ha dividido la Parte Experimental en la Preparación de los catalizadores y Caracterización de los soportes, y en la descripción de los Aparatos y Metodología empleados respectivamente. Los resultados obtenidos sobre la corrección debida al soporte se recogen en el capítulo IV. En los capítulos V y VI se dan los resultados obtenidos por aplicación de los distintos méto-

dos al estudio de catalizadores de platino y ródio sóportados, respectivamente. Finalmente en el capítulo VII, se da un resumen y conclusiones del trabajo realizado y en el capítulo VIII se recoge una extensa y actualizada bibliografía sobre el tema.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

II.- MATERIALES Y PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

II. MATERIALES Y PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

II.1. SOPORTES

Como soportes se utilizaron una -alúmina GIRDLER T-126 y una sílice BASF D-11-11 previamente caracterizadas de un modo parcial, con una superficie específica moderada y prácticamente carente de microporos ($\bar{d}_p < 20 \text{ \AA}$). El tercer soporte fué una zeolita YNa tipo SK 40, suministrada por Linde.

Los materiales de partida, - cilindros de 4 x 4 mm de alúmina y 4 x 6 mm de sílice - se molieron y tamizaron, recogiendo la fracción entre 0,5^o y 0,42 mm. Posteriormente ambos soportes fueron sometidos a un tratamiento térmico durante cuatro horas a 700°C en atmósfera de aire, como precaución para evitar cambios en su superficie específica por tratamientos posteriores.

Las características texturales de la alúmina y sílice de partida y de los materiales después de ser sometidos al tratamiento térmico se pueden ver, respectivamente, en las Tablas I y II. La superficie específica de la alúmina sufre una marcada reducción, de 190 a 149 m² g⁻¹, a consecuencia del tratamiento térmico, mientras que la superficie específica de la sílice experimenta - sólo una disminución leve, de 136 a 128 m² g⁻¹.

La distribución del volumen de poros de los soportes sin tratar y tratados a 700°C, obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, utilizando el método "model-less" de Brunauer (36) se representan en las Figuras 1 y 2. El efecto del tratamiento térmico se refleja en la alú

T A B L A I

Características texturales de la γ -alúmina GIRDLER T-126

	Material de partida	Muestra tratada a 700°C
Superficie específica S_{BET} , m ² g ⁻¹	187,9	149,2
Densidad real, d_r , gcm ⁻³	3,34	4,01
Densidad aparente, d_{ap} , gcm ⁻³	1,07	1,24
Volumen total de poros, V_p , cm ³ g ⁻¹	0,64	0,56
Diámetro medio de poro, \bar{d}_p , Å	68,1	75,0

T A B L A II

Características texturales de la sílice BAST D-11-11

	Material de partida	Muestra tratada a 700°C
Superficie específica, $S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	136,0	128,0
Densidad real, $d_r, \text{g cm}^{-3}$	2,487	3,029
Densidad aparente, $d_{\text{ap}}, \text{g cm}^{-3}$	0,574	0,811
Volumen total de poros, $V_p, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	1,340	0,904
Diámetro medio de poro, $\bar{d}_p, \text{\AA}$	197,0	141,1

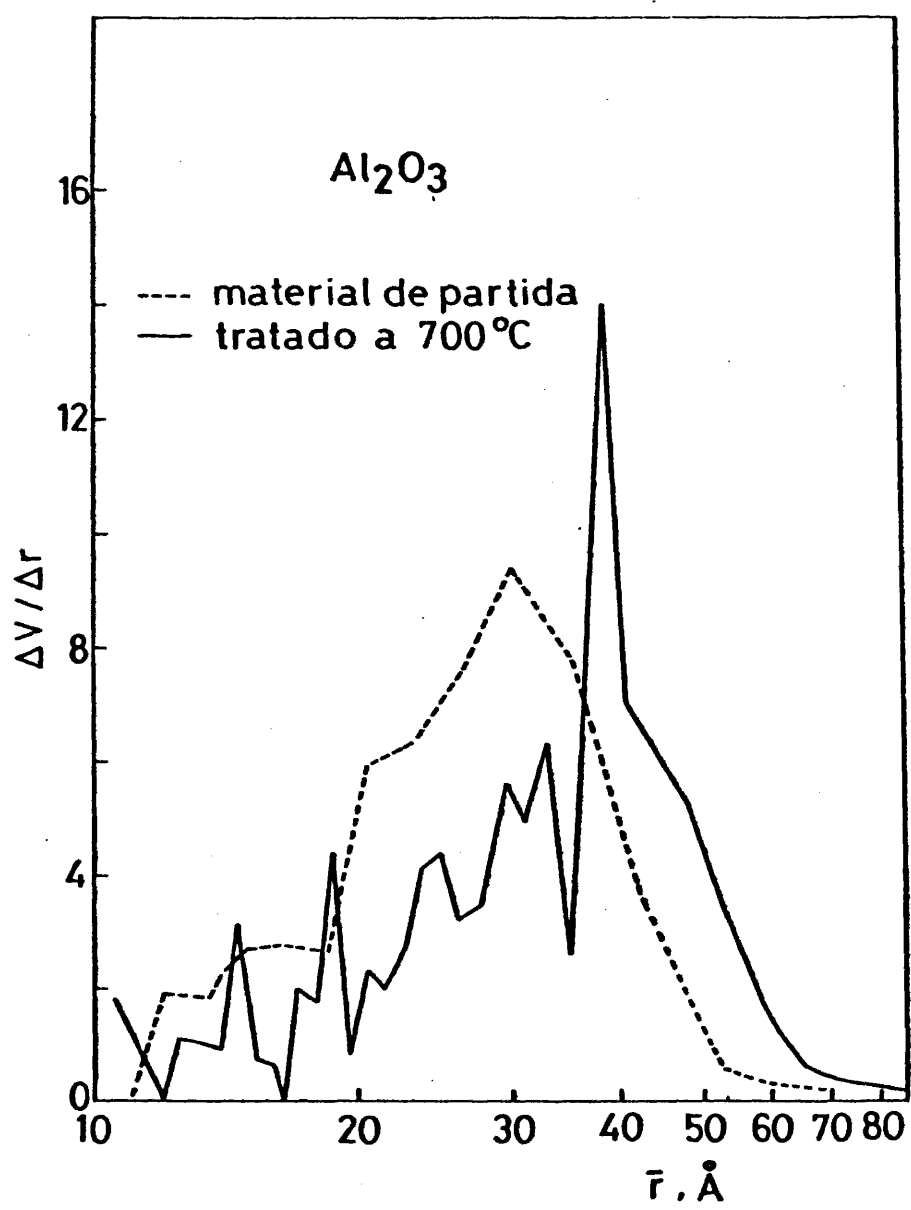


Fig. 1

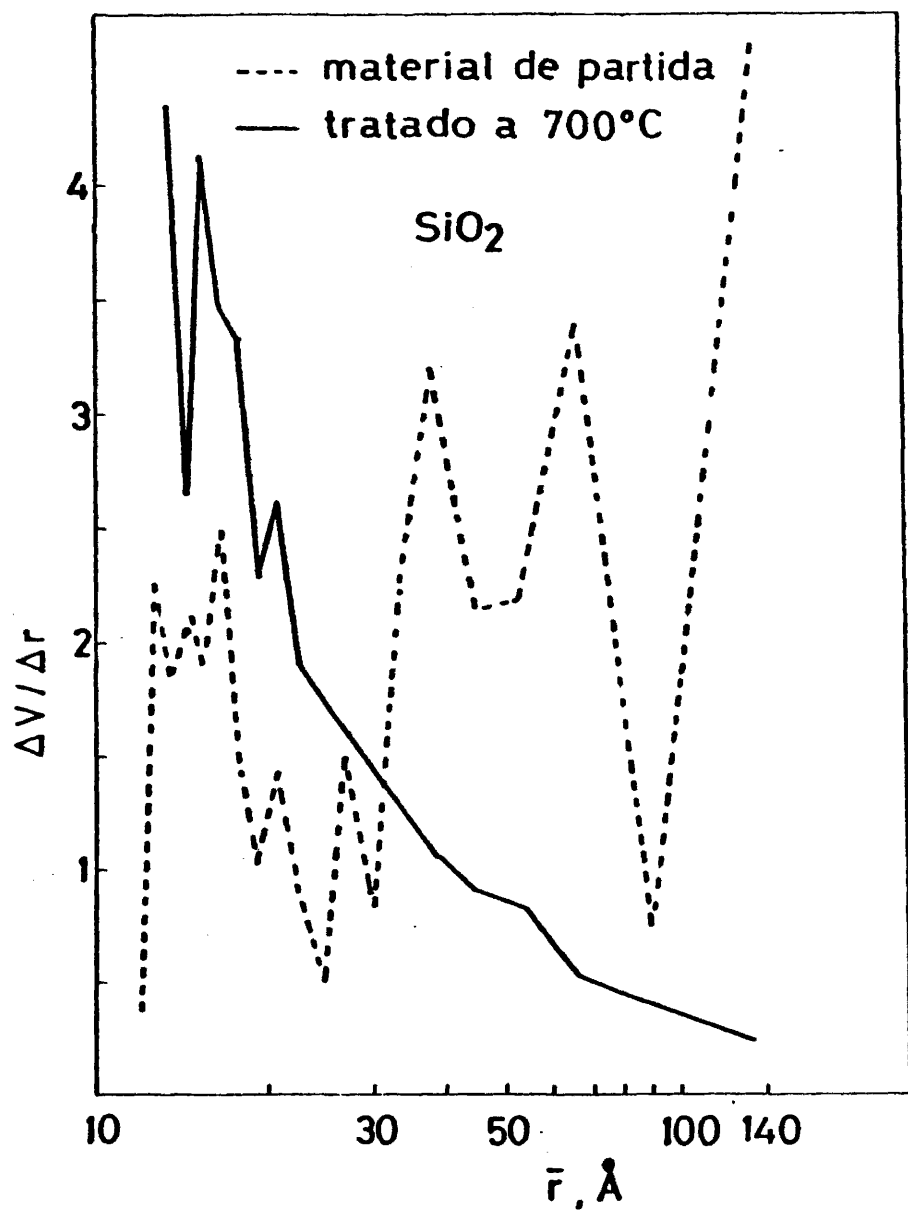


Fig.2

mina en un desplazamiento del tamaño medio de poro del material de partida (68 Å) hacia valores más altos (75 Å). En la sílice el tratamiento determina una notable disminución de mesoporos, produciendo un aumento de microporos y una variación del tamaño medio de poros de 197 Å (en el material de partida) a 141 Å.

De la isoterma de adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido se determinó una superficie $S_{\text{BET}} = 786 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para la zeolita Y. El análisis de la isoterma por el método de Dubinin-Raduskevich-Kaganer (37), da una superficie específica $S_{\text{DRK}} = 912 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, con un volumen de microporos $V_{\text{mp}} = 0,322 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

La distribución de tamaño de grano de los soportes se recoge en las Figuras 3-5. La sílice y la alúmina presentan distribuciones bastante extendidas con un dominio de las partículas más pequeñas, mientras que la zeolita Y presenta una distribución más regular centrada alrededor de 6-7 μm .

Resultados sobre la cristalinidad de los soportes después de sufrir el tratamiento térmico a 700°C se dan en la Figura 6. En la sílice no se observa ningún plano de reflexión definido, como cabe esperar de un sólido amorfo. En la alúmina se observa un pequeño grado de cristalinidad, y en la zeolita Y, el difractograma corresponde al del compuesto cristalino (38).

II.2. REACTIVOS

Los reactivos empleados en la preparación de los catalizadores - ácido cloroplatínico, en envases de 1 g, como $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \text{ aq.}$, conteniendo aproximada-

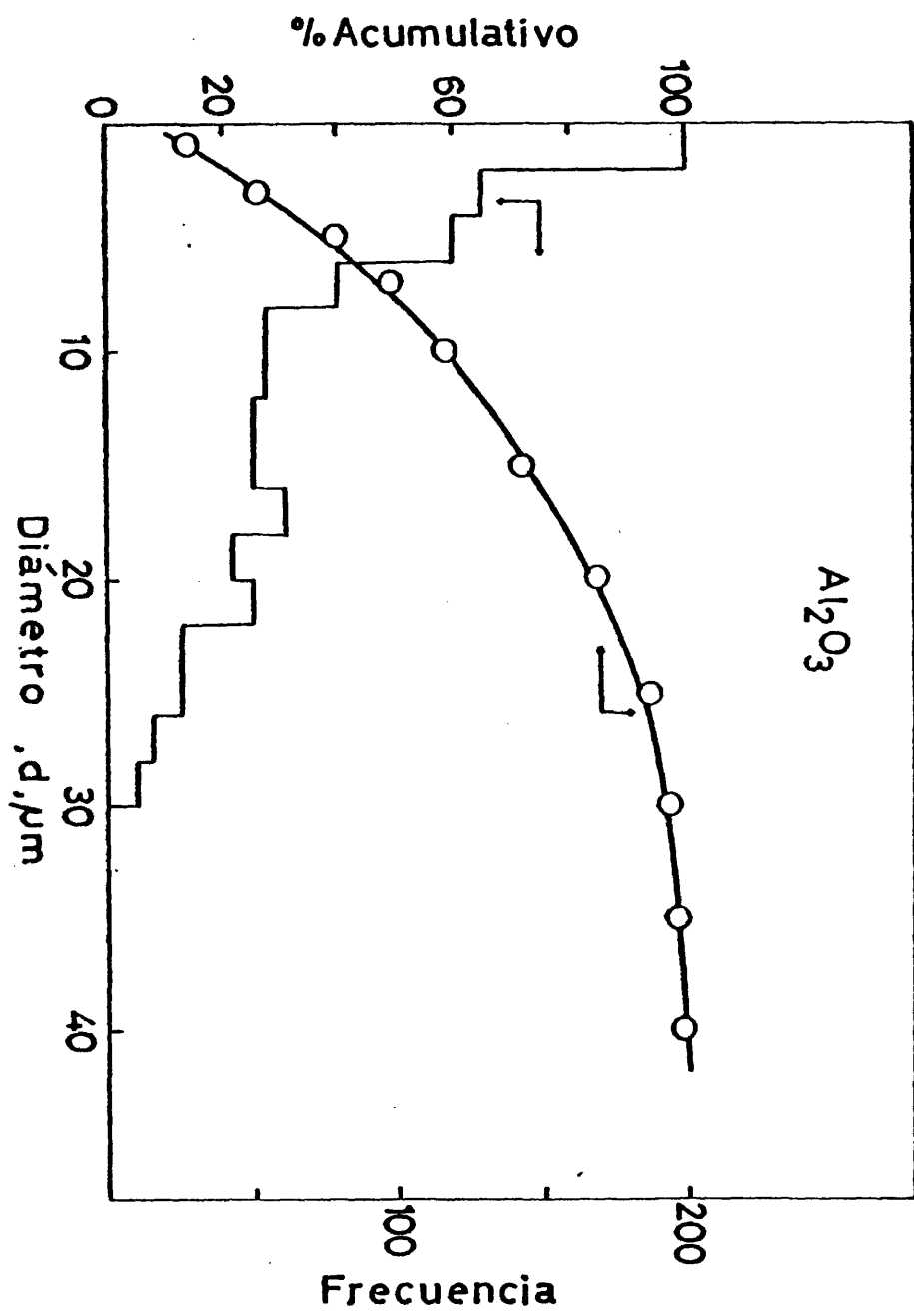


Fig. 3

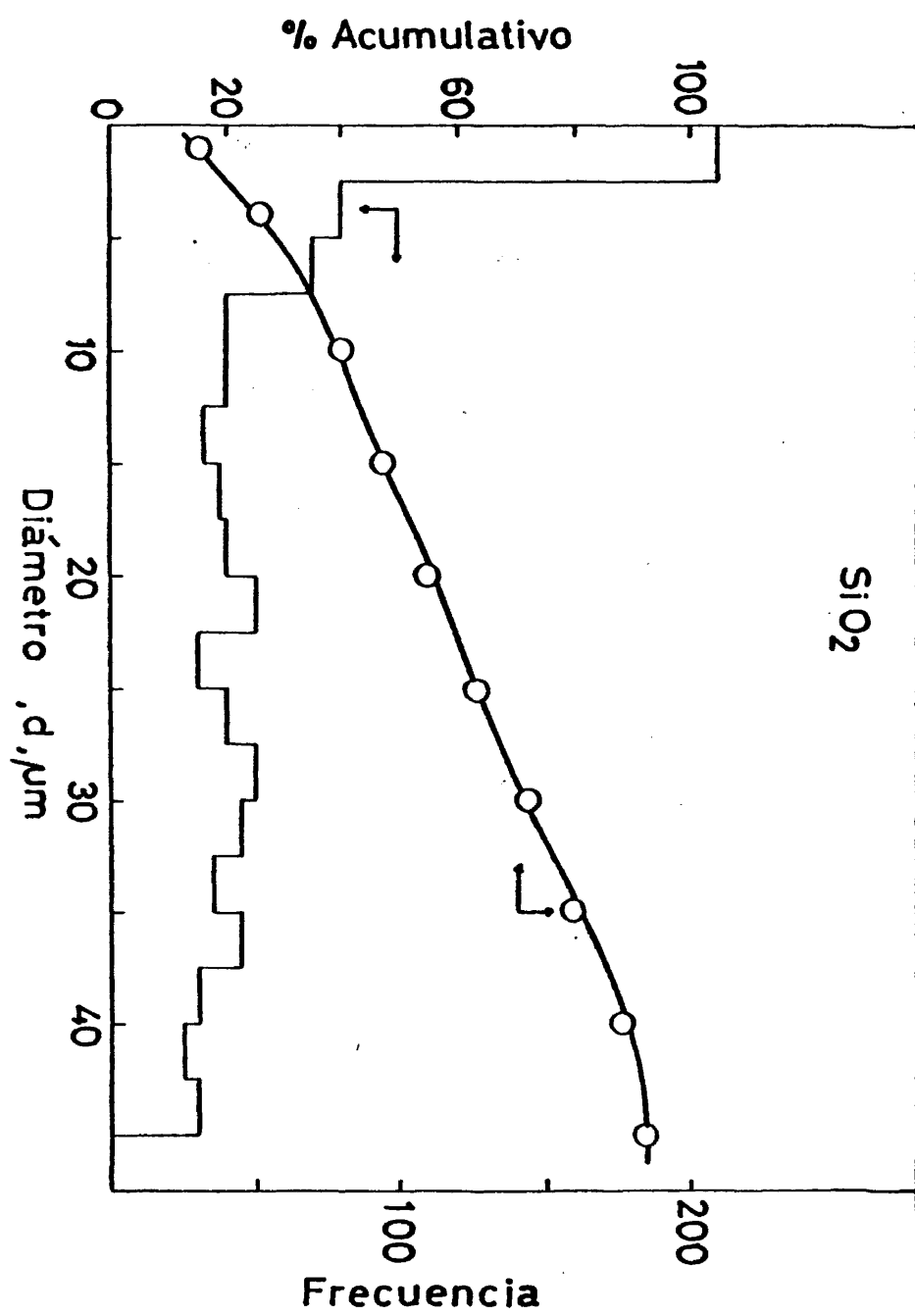


Fig. 4

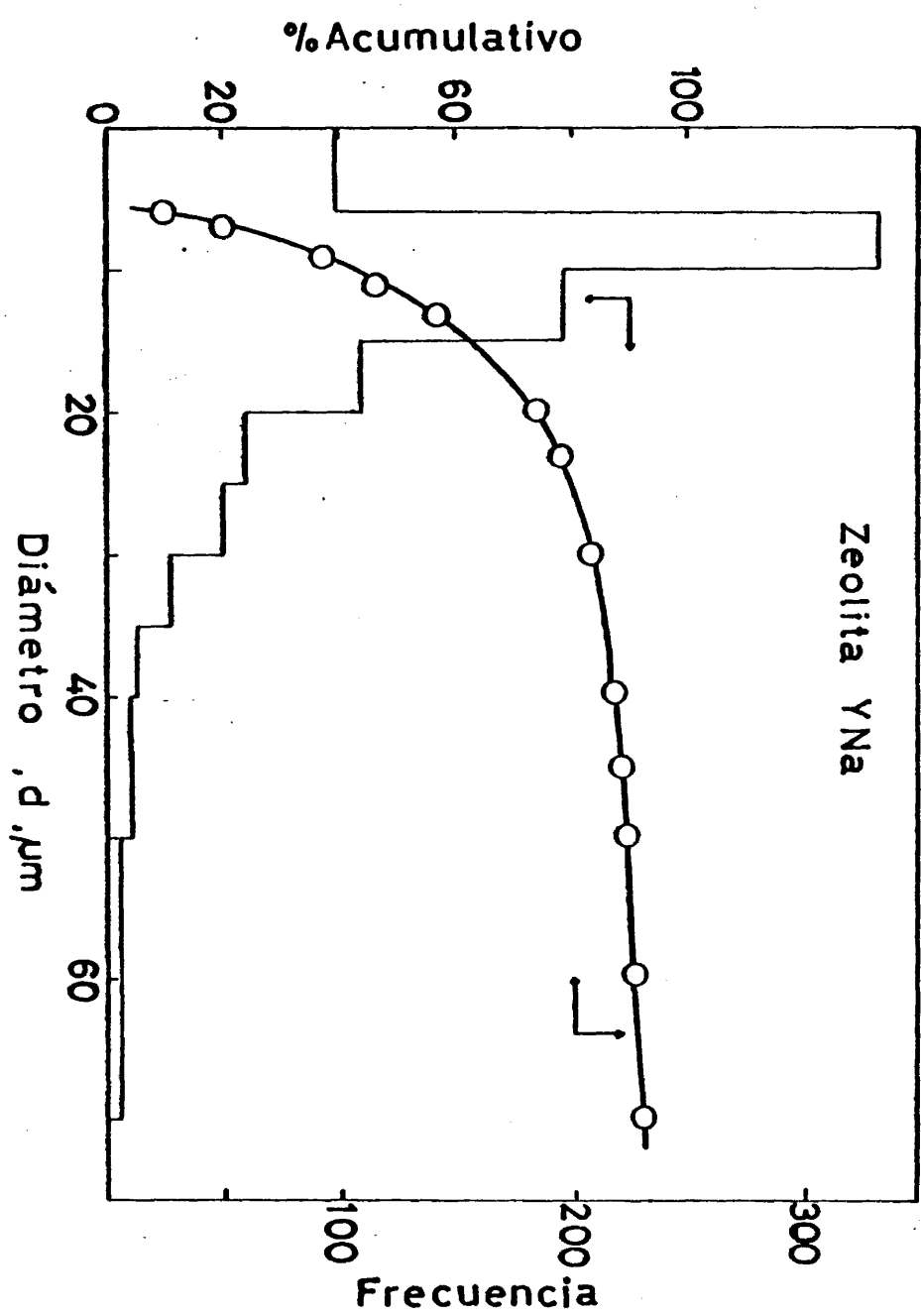


Fig. 5

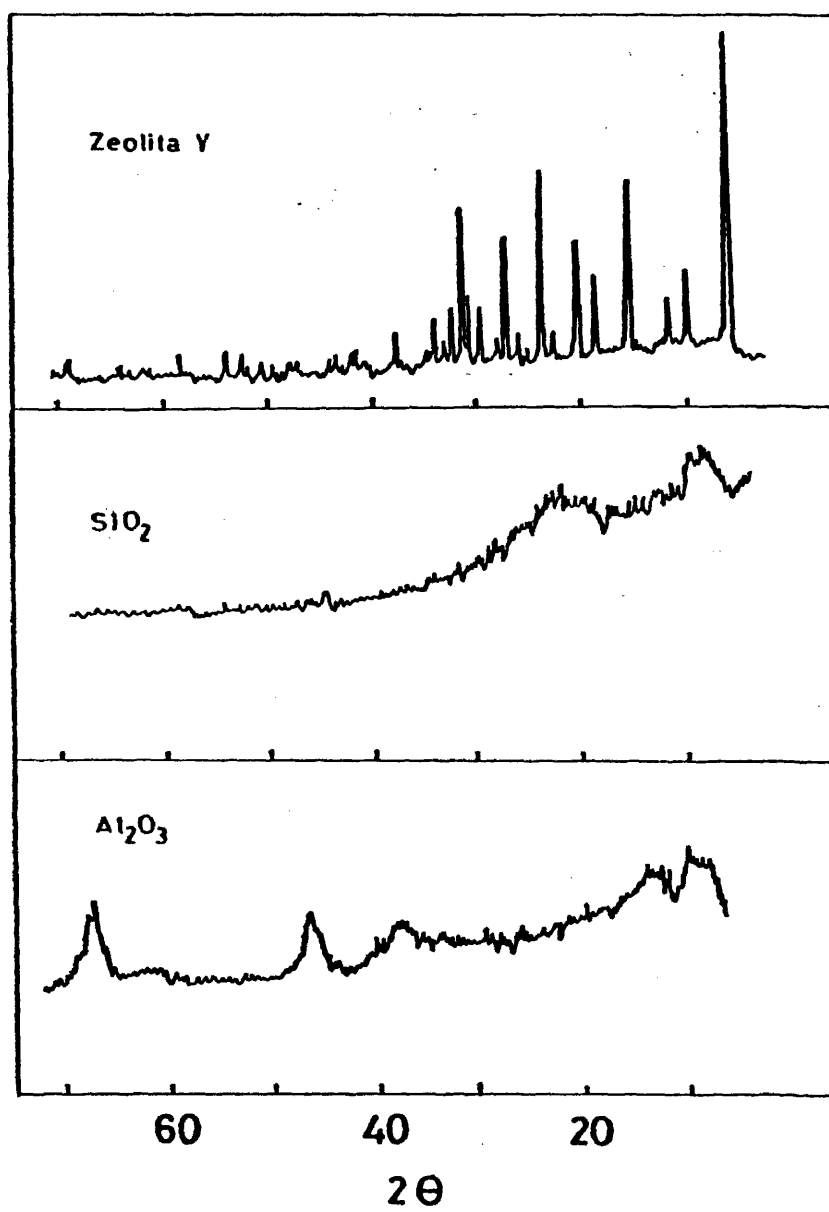


Fig.6

mente un 40% en peso de platino, y tricloruro de rodio, como RhCl_3 aq. con un ~40% en peso de rodio - fueron suministrados por FLUKA AG.

En el ataque de los catalizadores, previo el análisis, se utilizaron ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico, todos ellos por análisis, suministrados por RIEDEL, y ácido fluorhídrico PANREAC, reactivo de laboratorio.

II.3. GASES

Los gases utilizados - H_2 , He, O_2 y CO, todos calidad N 45 (99,995% de pureza) - fueron suministrados por la Sociedad Española de Oxígeno. Previamente a su almacenamiento en el aparato, los gases se hicieron pasar a través de un condensador conteniendo tamiz molecular 5 A de Union Carbide.

II.4. IMPREGNACION E INTERCAMBIO DE METALES SOPORTADOS

Varios estudios se han realizado sobre el uso de la adsorción o el intercambio de complejos con algunos sitios superficiales del soporte a fin de obtener buenas dispersiones del metal (39, 40). Aunque hay un gran número de parámetros que pueden influir en el tamaño de cristal metálico - textura del soporte, solubilidad del precursor, velocidad de secado, condiciones de reducción, etc. - parece aconsejable lograr inicialmente, ya sea por impregnación o intercambio iónico, una dispersión completa del compuesto metálico en el soporte, para luego en etapas posteriores, dar el tratamiento necesario para obtener el tamaño deseado (41).

Cuando se agrega un soporte poroso a una solución en agitación que contiene el componente metálico, éste puede ser adsorbido sobre las paredes de los poros o conducir a un intercambio iónico con el soporte. Si el volumen de solución es mucho mayor que el volumen total de poros del soporte, el proceso se denomina adsorción desde la solución, mientras que cuando se utiliza solamente un ligero exceso de la solución que contiene el componente metálico, que puede ser un 20-40% superior al volumen total de poros del soporte, el proceso se define como impregnación (41).

Diversas opiniones se han emitido para explicar la deposición del componente metálico en un soporte poroso (42,43). Recientemente Brunelle (41) ha sugerido una explicación simplificada en base a tres parámetros fundamentales: el punto isoeléctrico del soporte, el pH de la solución acuosa y la naturaleza del complejo metálico. Una partícula de un óxido metálico en suspensión en una solución acuosa tiende a polarizarse y quedar cargada eléctricamente. La mayoría de los óxidos son anfóteros, y la naturaleza e importancia de esta carga es función del pH de la solución que rodea la partícula. El punto isoeléctrico de la alúmina es 7,0 - 9,0 y el de la sílice 1,0 - 2,0. Así por ejemplo, en medio ácido, una partícula de alúmina se carga positivamente y por el principio de electroneutralidad, debe existir una capa de iones de carga opuesta cerca de la partícula para compensar la carga, de tal manera que esta partícula tenderá a atraer aniones hacia su superficie. En medio básico tiene lugar el caso contrario, la partícula cargándose negativamente y compensando la carga con la atracción de cationes.

Por consiguiente, los catalizadores bien dispersos $\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ se deben preparar a partir de H_2PtCl_6 , pues el platino se presenta como un complejo

aniónico, PtCl_6^{2-} , mientras que para catalizadores Pt/SiO_2 es preferible partir de complejos catiónicos, como el complejo amoniacal $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, que conducen a una adsorción más fuerte en este último soporte. Cuando se utiliza como soporte zeolita Y, es aconsejable introducir el metal como complejo catiónico a través de un intercambio iónico con los iones Na^+ , NH_4^+ , o H^+ de la zeolita, dependiendo del material de partida. La enorme facilidad de este material para el intercambio iónico suele conducir a dispersiones metálicas muy elevadas.

A continuación se describen brevemente el método de impregnación utilizado para la preparación de los catalizadores de platino y rodio soportados sobre alúmina y sílice. Los catalizadores metal/zeolita Y se prepararon según un procedimiento de intercambio iónico. Para cada uno de los sistemas metal/soporte estudiados se prepararon series de catalizadores con contenidos nominales de 0,1, 0,5, 1,0 y 2,5% en peso de metal.

II.5. PREPARACION (IMPREGNACION) DE CATALIZADORES $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, Pt/SiO_2 , $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ y Rh/SiO_2 .

El método empleado consistió en la impregnación del soporte con una solución acuosa de ácido cloroplatínico o de tricloruro de rodio que contiene la cantidad de reactivo necesaria para obtener los catalizadores con el contenido en metal deseado. Las cantidades de reactivo calculadas se determinaron por pesada. La operación se llevó a cabo en un rotavapor utilizando el procedimiento del mínimo volumen de la solución impregnante (volumen total de poros más de un 20%) usualmente sobre una muestra de soporte de 10,0 g., calentando a unos 70°C y llevando a sequedad. Posteriormente el soporte impregnado se colocó en una cápsula de porcelana, se secó a 120°C en una estufa, du-

rante 16 horas, y se almacenó en un desecador.

II.6. PREPARACION (INTERCAMBIO IONICO) DE CATALIZADORES Pt/zeolita Y y Rh/ zeolita Y.

Los catalizadores Pt/zeolita Y se prepararon por intercambio iónico, a temperatura ambiente, de los iones sodio de la zeolita YNa con soluciones acuosas del complejo $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. La zeolita YNa de partida se secó a 500°C en una mufla y se colocó en un desecador en presencia de solución saturada de NH_4Cl hasta su hidratación completa. De una nueva pesada de la muestra hidratada se determinó la cantidad de agua de hidratación (n° de moles de H_2O /mol de zeolita seca), correspondiendo a una fórmula $\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136} \cdot 240 \text{ H}_2\text{O}$. Aunque las masas de soporte a impregnar (13,4 g) se pesaron siempre a partir de esta zeolita estabilizada, los porcentajes de metal calculados se han referido siempre al correspondiente a la zeolita anhidra (10 g).

La operación se llevó a cabo en un matraz con agitación, preparando previamente el complejo amoniacal a partir de ácido cloroplatínico (44), - disolviéndolo en 50 cc de agua destilada, añadiendo la zeolita y manteniéndolo en agitación durante 6 horas. El material intercambiado se filtró, se lavó con agua destilada y se secó durante 16 horas en una estufa, previamente a su almacenamiento.

Las muestras Rh/zeolita Y se prepararon similarmente, partiendo de la zeolita hidratada pero refiriendo los porcentajes de metal a peso seco, por intercambio iónico a 50°C con soluciones acuosas de tricloruro de rodio (≈ 50 cc), filtrando posteriormente el material intercambiado y sometiendo lo luego a lavado y secado en condiciones similares a las descritas para los

catalizadores platino/zeolita Y.

II.7. REDUCCION

Los materiales impregnados o intercambiados fueron sometidos a un tratamiento de reducción para su transformación en los catalizadores metal/soporte. Con este tratamiento se pretendió obtener catalizadores con dispersiones metálicas razonables, pero no demasiado altas, para evitar problemas actualmente poco claros relacionados con la química superficial de partículas muy pequeñas (≤ 15 Å). Para los catalizadores Pt/zeolita Y se siguió un método diferente, recomendado por Anderson (45) y Gallezot (46).

Parece que temperaturas de 550°C en atmósfera de hidrógeno no provocan una sinterización del metal disperso (47). Según Anderson (45), temperaturas entre 425°C y 525°C son necesarias para realizar una buena limpieza, en vacío, de los catalizadores de platino o rodio soportados, previamente tratados en hidrógeno. Por consiguiente, parece conveniente realizar un tratamiento reductor a una temperatura ligeramente superior para evitar posteriores modificaciones del catalizador. Como la descomposición y reducción de los precursores son procesos exotérmicos, conviene tomar precauciones, como por ejemplo, realizar la operación de reducción en más de un paso, subiendo la temperatura progresivamente, para evitar problemas ocasionados por subidas locales de temperatura.

De ahí que se haya seguido el tratamiento de reducción siguiente: se colocó la muestra seca - unos 3 g, algo más de la cantidad de catalizador utilizado en un experimento normal de quimisorción - en un reactor tu-

bular, se ajustó un flujo de hidrógeno de unos $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y se calentó desde temperatura ambiente hasta 300°C en aproximadamente una hora, se mantuvo a 300°C durante dos horas, se elevó la temperatura a 550°C en una hora y se mantuvo a esa temperatura durante dos horas mas. A continuación - se bajó la temperatura a 500°C , se mantuvo media hora, y luego se cortó - el calentamiento enfriando en hidrógeno hasta temperatura ambiente.

Las muestras intercambiadas y secadas Pt/zeolita Y, se colocaron en un reactor tubular y se sometieron inicialmente a un tratamiento de activación en oxígeno, ajustando un flujo de oxígeno de unos $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y elevando lentamente la temperatura desde la ambiente hasta 400°C , manteniendo a esta temperatura durante dos horas. A continuación se cortó el flujo de oxígeno, se cerró uno de los extremos del reactor y se hizo vacío durante 15 minutos. Posteriormente se pasó un flujo de hidrógeno de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ se elevó la temperatura hasta 550°C y se mantuvo durante dos horas, después de lo cual se cortó el calentamiento y se enfrió en hidrógeno hasta temperatura ambiente.

II.8. ANALISIS QUIMICO

El ataque del sólido se realizó en HF al 38% en baño de arena durante varias horas hasta conseguir la total disolución del soporte. La parte metálica fué disuelta en agua regia para las muestras de platino y en mezclas ácido sulfúrico-ácido clorhídrico para los catalizadores de rodio.

El platino se analizó por el método convencional de E.A.A. emplean-

do llama de aire-acetileno, $\lambda = 265,9$ nm y rendija de 0,7 nm.

El análisis de rodio se realizó por espectroscopía de emisión empleando llama de óxido nitroso-acetileno, $\lambda = 369,2$ nm y rendija de 0,7 nm.

El contenido en metal de las muestras, expresadas en porcentajes en peso, se dan en la Tabla III.

T A B L A III

Análisis químico de catalizadores Pt/soporte y Rh/soporte

SOPORTE	%Pt	%Rh
Al ₂ O ₃	0,097	0,092
	0,57	0,338
	0,94	0,609
	2,20	2,45
SiO ₂	0,099	0,117
	0,375	0,252
	1,20	0,685
	3,46	1,35
zeolita Y	0,170	0,222
	0,505	0,285
	1,025	0,391
	2,085	0,534

31

III. APARATOS Y METODOLOGIA

III.1. APARATO VOLUMETRICO DE ADSORCION

Para las medidas de las cantidades de gas adsorbidas se construyó un aparato volumétrico que utiliza un manómetro de capacitancias MKS BARATRON 170 M-6 A como transductor de presión. El aparato fué construído en su totalidad en vidrio pyrex. Un esquema se puede ver en la Figura 7. En la construcción del aparato se siguieron las líneas generales esbozadas en trabajos previos del Laboratorio (48) donde este tipo de aparatos se describen con minuciosidad. Esquemáticamente consta de las siguientes partes:

- a) Sistema de producción de alto vacío
- b) Sistema de entrada y almacenamiento de gases
- c) Célula de medida
- d) Control y medida de temperaturas

a) El sistema de producción de alto vacío está formado por una bomba rotatoria Edwards ED-100, una bomba de difusión de aceite de silicona y una trampa de condensación sumergida en nitrógeno líquido para evitar la difusión de vapores hacia el interior del aparato. El sistema se completa con un manómetro de mercurio en U, M_2 , con una escala metálica provista de nonius, otro de ftalato de dibutilo, M_1 , que cubre un intervalo de presiones medias hasta unos mmHg, y un manómetro McLeod calibrado, para su utilización en la zona de presiones más bajas (10^{-6} - 1mmHg).

b) Sistema de entrada y almacenamiento de gases. Los gases se introducen por conexión de las balas al aparato a través de un tubo de cobre, - una válvula de aguja, una junta de cobre/vidrio cerrada con piceína y un condensador que contiene tamiz molecular 5A de Union Carbide, sumergido en -

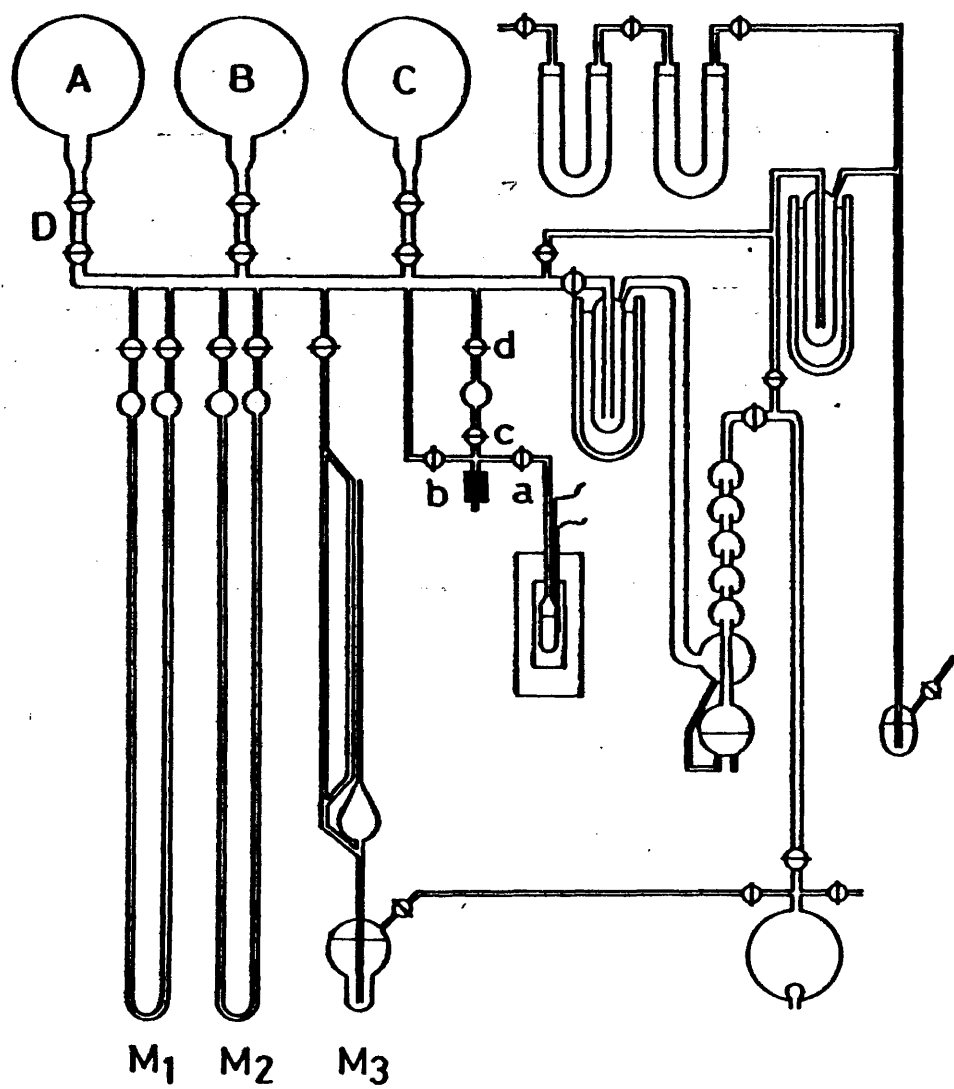


Fig. 7

nitrógeno líquido para la eliminación de humedad e impurezas. El sistema se completa con un borboteador de mercurio, como protección de sobrepresiones, y otro condensador sumergido en nitrógeno líquido para la eliminación de vapor de mercurio.

Para el almacenamiento de gases se utilizaron tres balones A, B, y C, de cuatro litros de capacidad, provistos de un juego de llaves de fraccionamiento, para facilitar las dosificaciones.

c) Célula de medida. La célula para efectuar las medidas de las cantidades de gas adsorbido consiste en un pequeño reactor unido por un tubo capilar de 2 mm de diámetro interno a un pequeño volumen muerto, abc, al que está conectada la cabeza del transductor de presión. Este volumen está separado por la llave b del sistema general de vacío y por la llave c de un volumen calibrado, cd, para preparar las dosis adecuadas de gas. El reactor es un bulbo de pyrex de unos 0,7 cm de diámetro interno y — 2,5 - 3,0 cm de largo, que normalmente se coloca en forma vertical, con la muestra ocupando aproximadamente unos dos tercios del volumen total. Las llaves a, b, c y d, son llaves sin grasa Young POR 10, el volumen muerto, abc, incluido el correspondiente a la cabeza de medida, es de $6,40 \text{ cm}^3$.

El transductor de presión es un manómetro de capacitancias MKS BARATRON 170 M - 6 A. La cabeza, del tipo absoluto, cubre 9 intervalos de medida entre 0,1 y 1000 mmHg, en secuencia 1:3:10, a escala completa; como el instrumento de medida está dividida en 100 partes se puede apreciar visualmente un 0,5% de la escala con facilidad. El amplificador tiene una salida en corriente continua, entre 0 y 10 voltios a escala completa, que

se conecta a un registro; un aparato Hewlett-Packard 7100 BM ha sido destinado a este fin. Opcionalmente la salida puede ser conectada a un multímetro digital Hewlett-Packard 3466 A, de $4\frac{1}{2}$ dígitos, en el que se puede leer la centésima de mmHg para presiones por debajo de los 200 mmHg, y la décima de mmHg para presiones más altas. La cabeza medidora viene calibrada de fábrica, por lo que su uso como manómetro absoluto, para gases y vapores, se puede hacer desde el primer instante. Comprobaciones del calibrado se realizaron periódicamente frente al McLeod calibrado. La cabeza trabaja a temperatura constante, 50°C, y va provista de un dispositivo de calentamiento a 70°C para acelerar la desgasificación de las paredes metálicas de gases previamente adsorbidos, principalmente oxígeno del aire, que pueden falsear las medidas, sobre todo en los intervalos de presiones más bajas.

El volumen cd, de 16,40 cm³, fue calibrado por pesada con mercurio, previamente a su instalación en el aparato y es un factor importante, pues en base a este volumen se determinan posteriormente los volúmenes muertos, abc, y el volumen del reactor necesarios para el cálculo de las cantidades de gas adsorbidas. Los volúmenes muertos abc, y del reactor se determinaron por expansión de helio desde el volumen calibrado y aplicación de la ley de Boyle,

Para efectuar medidas a presiones bajas (presión máxima 1 mmHg), se utilizó un sistema volumétrico similar al que se acaba de describir - que lleva como transductor de presión un juego de termistores Veco A-58; el aparato ha sido descrito con anterioridad (49). Los termistores se calibraron previamente para helio e hidrógeno frente a un McLeod calibrado. Las correcciones debidas al efecto termomolecular se realizaron confor

me al método absoluto de Bennett y Tompkins (50). La sensibilidad media para el hidrógeno es de unos $5,8 \text{ mV}/\mu$ (1μ (micrón) = 10^{-3} mmHg) y para el helio de $3,7 \text{ mV}/\mu$. La salida del puente de termistores está conectada directamente al registro que, con 16 intervalos de medida, entre 1 mV-100 V, en secuencia 1, 2, 5, permite una muy buena resolución de las medidas.

d) Control y medida de temperaturas. Para calentar la muestra a temperaturas superiores a la ambiente, se utilizó un horno, consistente en un tubo cilíndrico de vidrio pyrex, en cuyo exterior se ha enrollado una cinta de resistencia de Rhantal de unos 40 ohmios, rodeado por un segundo tubo, concéntrico con el primero, relleno de el espacio entre ambos con hilo de amianto.

La alimentación eléctrica se tomó de un autotransformador, conectado a un estabilizador electrónico de voltaje BOAR 1000 ST. Con este sistema se mantienen temperaturas constantes de unos cientos de grados centígrados durante largos períodos de tiempo, con una tolerancia de $\pm 1^\circ\text{C}$.

En experimentos realizados a bajas temperaturas, 0°C , -78°C , -195°C , se utilizaron baños de agua-hielo, nieve carbónica y nitrógeno líquido respectivamente.

Para realizar las medidas de temperaturas, se utilizó un termopar de chromel-alumel, cuya soldadura caliente se colocó a la misma altura de la muestra por la parte externa de la célula. Las diferencias de potencial fueron medidas con un milivoltímetro digital ANALOGIC QA 7522, de cuatro dígitos y contrastado periódicamente con un potenciómetro.

III.1.1. Determinación de una isoterma

La cantidad pesada del catalizador ($\approx 1g$), previamente secado a $120^{\circ}C$, se introduce en un reactor y se suelda al aparato volumétrico. Para eliminar posibles efectos ocasionados por una oxidación incipiente y proceder a la limpieza de la superficie, se introduce hidrógeno en la célula de medida a temperatura ambiente y unos 200 mmHg y se eleva la temperatura hasta $500^{\circ}C$. Se mantiene el catalizador en estas condiciones durante una hora, se desgasifica y se mantiene en alto vacío durante toda la noche. Anderson (45) considera que esta temperatura es suficiente para la eliminación por reducción de las posibles multicapas de óxidos formados por reacción del metal con el oxígeno del aire, y para la eliminación del hidrógeno quimisorbido, por una evacuación posterior.

En los catalizadores de ródio soportados, se necesitan condiciones un poco más exigentes para obtener una buena limpieza-presión de hidrógeno de 200 mmHg, $530^{\circ}C$ y un tiempo mínimo de 2 horas - lo que es de esperar debido al mayor calor de adsorción de H_2 sobre Rh.

Una vez realizado el tratamiento de limpieza, se baja la temperatura de la célula a aquella en la que se desea realizar una isoterma, se estabiliza y se procede a la introducción del gas a partir del balón de almacenamiento A (Figura 7) por expansión al volumen de dosificación, D, y de allí a los volúmenes calibrados, cd, y abc. Manejando las llaves b y c se prepara la presión de gas deseada. Por apertura de la llave a, de comunicación al reactor, se hace la primera admisión y se espera hasta alcanzar una presión residual constante. Se registra dicho valor y se procede a la introducción de una nueva dosis de gas repitiendo la operación hasta presiones de unos cientos

de mmHg. Una lectura correspondiente a las sucesivas presiones de equilibrio se va siguiendo en el registro y/o el multímetro digital.

Las cantidades adsorbidas se calculan según la expresión:

$$N_n = \frac{N_o}{RT} \left[V_M (P_{an} - P_{eq\ n}) - V_R (P_{eq\ n} - P_{eq\ n-1}) \right] \quad [III.1]$$

siendo

- N_n : número de moléculas adsorbidas en la admisión n
- N_o : número de Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$
- V_M : volumen muerto abc
- V_R : volumen aparente de la célula a la temperatura de trabajo
- P_{an} : presión de gas en la admisión n
- $P_{eq\ n}$: presión de equilibrio del gas en un punto n de la isoterma
- $P_{eq\ n-1}$: presión de equilibrio del gas en el punto $n-1$ de la isoterma
- R : constante de los gases = $0,082 \text{ l.at mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- T : temperatura ambiente

En la ecuación, la temperatura, volumen y presión deben expresarse en grados Kelvin, litros y atmósferas respectivamente.

Cuando se opera a presiones por debajo de 1 mmHg se realizan previa mente las correcciones para el flujo termomolecular (51,52).

III.1.2. Cálculo de dispersiones, superficies metálicas y tamaños de cristal.

La dispersión metálica, D , está definida por la relación:

$$D = \frac{N_{Me_s}}{N_{Me_t}} = \frac{\text{n}^\circ \text{de átomos metálicos en la superficie}}{\text{n}^\circ \text{total de átomos metálicos}} \quad [III.2]$$

Por lo tanto, la relación entre el número de átomos superficiales y el número total de átomos metálicos, varía entre un valor ligeramente superior a cero, para catalizadores masivos con tamaños de cristal grande, a un valor límite 1 cuando el metal queda disperso sobre el soporte en forma atómica.

Para el cálculo del número total de átomos metálicos por gramo de metal se utiliza la ecuación:

$$N_{Me_t} = \frac{N_o}{P.A.} = \frac{\text{Número de Avogadro}}{\text{Peso atómico}} \quad [III.3]$$

N_{Me_t} vale $3,087 \cdot 10^{21} \text{ at.g}^{-1}$ para el platino y $5,853 \cdot 10^{21} \text{ at.g}^{-1}$ para el rodio

El número de átomos metálicos superficiales se determina a partir del número de moléculas de gas adsorbido correspondiente a la monocapa, suponiendo que se cumpla un mecanismo de adsorción gas/metal con una estequiometría definida.

Una vez conocida la dispersión se puede calcular la superficie metálica, S, a través de la relación inmediata:

$$S = \frac{N_o \sigma}{P.A.} D \quad [III.4]$$

siendo σ la sección transversal del átomo metálico y S, la superficie metá-

lica expresada en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ de metal.

Para la sección transversal del átomo de platino se ha tomado un valor de $8,9 \text{ \AA}^2$ utilizado por Gruber (53), mientras que para el rodio se empleó un valor de $7,6 \text{ \AA}^2$ (54). Estos valores se obtuvieron considerando un promedio de los tres planos de índice bajo (100), (110) y (111).

Una vez conocida la superficie metálica, es posible calcular el tamaño de la partícula de metal, aceptando que este posee una forma geométrica determinada. En el presente trabajo se supone que el cristal es un cubo de arista, d , en el cual, siguiendo el criterio de Boudart (9), existen solamente 5 caras disponibles para la adsorción quedando la otra en contacto con el soporte. El tamaño de cristal se calcula a partir de la expresión:

$$d = \frac{5}{S \rho} \quad \text{[III.5]}$$

donde ρ es la densidad del metal. Para platino, $\rho_{\text{Pt}} = 21,4 \text{ g cm}^{-3}$ y para rodio $\rho_{\text{Rh}} = 12,4 \text{ g cm}^{-3}$.

Como punto final, conviene definir el término estequiometría, referente a la adsorción gas - metal, utilizada frecuentemente en la presente Memoria. De acuerdo con Anderson, la estequiometría E , es la relación entre el número de átomos superficiales y el número de moléculas adsorbidas. Definida de esta forma, la estequiometría da siempre valores > 1 evitando la confusión con la dispersión D , que nunca puede ser superior o/y a la unidad.

III.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión permite resolver agregados

muy pequeños de átomos (límite inferior $\sim 10 \text{ \AA}$). Además, de un examen estadístico de las microfotografías se puede obtener información sobre la distribución de los tamaños de cristal metálico, de la que se puede calcular un diámetro medio.

Los dos principales problemas que se presentan al examinar los catalizadores metálicos soportados por TEM son:

- a) La elección de una muestra representativa, problema inherente a cualquier aplicación de este método.
- b) La necesidad de obtener un buen contraste metal-soporte

El primero de estos problemas puede ser minimizado por la observación de un número suficientemente grande de partículas (1000-2000) en un conjunto de microfotografías y el segundo, con una preparación de las muestras por métodos adecuados.

El estudio de los catalizadores se realizó en un aparato Siemens Elmiskop 102 operando a 100 kV y obteniendo las microfotografías con aumentos entre 100-300 10^3 .

III.2.1. Procedimiento experimental. Método de réplica extractiva

La observación directa al microscopio electrónico de catalizadores metálicos soportados en sílice o alúmina, no permite obtener una buena información cuantitativa debido a la falta de contraste metal-soporte. Sin embargo, sí es posible utilizar con éxito la técnica llamada de réplica extractiva siguiendo a Dalmai-Imelik (55). El procedimiento consiste en de-

positar una pequeña cantidad de la muestra, finamente dividida, sobre una lámina de vidrio recubierta con una película de colodión. Posteriormente se recubre con una capa de carbono evaporado a vacío: un aparato Balzers EPA 100, ha sido utilizado con este fin. El filme obtenido se separa de la lámina de vidrio, introduciéndola en una solución acuosa al 20% de HF, con un 8% de acetona, para disolver completamente el soporte. A continuación se lava con agua destilada para eliminar totalmente el HF, y los cristales, que después de esta operación han quedado retenidos en la película carbonosa, se depositan sobre una rejilla de cobre que se seca antes de su observación al microscopio.

III.2.2. Técnica de corte con ultramicrotomo.

Ni la observación directa, ni el procedimiento descrito en el apartado anterior conducen a resultados aceptables cuando se examinan muestras de catalizadores metálicos soportados sobre zeolita Y. El pequeño número y el elevado tamaño de las partículas que aparecen en las microfotografías, hizo prever, por comparación con los resultados obtenidos a partir de quimisorción, que solamente las partículas metálicas que quedan fuera de la supercavidad de las zeolitas son observables por estos métodos.

Para la aplicación de la microscopía electrónica a estas muestras, conforme a las sugerencias de Moss (56) y Gallezot (57), se siguió el procedimiento de corte con ultramicrotomo. Una pequeña cantidad de catalizador (unos 25 mg) se mezcla con unas gotas de resina Spurr (58) en una cápsula, se agita, se hace vacío para eliminar las burbujas de aire y se deja polimerizar en una estufa a 60°C, durante 8 horas. Posteriormente, el bloque de resina que contiene el catalizador se corta con un ultramicrotomo (Leitz)

equipado de una cuchilla de diamante, obteniendo cortes de 300-800 Å, que se llevan para su observación al microscopio.

En las microfotografías, el conteo se realizó utilizando una lupa Leitz provista de una escala graduada, sobre conjuntos de 800-1200 partículas, expresando los resultados como histogramas porcentuales (22).

Los diámetros medios de partícula - d_l , diámetro lineal, d_{sv} , diámetro medio de superficie-volumen, y d_v , diámetro medio de volumen se calcularon a través de las relaciones (22,56):

$$d_l = \frac{\sum N_i d_i}{\sum N_i} \quad [III.6]$$

$$d_{sv} = \frac{\sum N_i d_i^3}{\sum N_i d_i^2} \quad [III.7]$$

$$d_v = \frac{\sum N_i d_i^4}{\sum N_i d_i^3} \quad [III.8]$$

III.3. DIFRACCION DE RAYOS X (XRD o WAXS).

Difractogramas de las muestras, para el estudio de la cristalinidad de los soportes y la determinación rápida del tamaño de cristal metálico en los catalizadores fueron realizados con un generador RIGAKU de ánodo giratorio, acoplado a un difractómetro RIGAKU, y un contador de centelleo con analizador de pulsos y discriminación. Se usó la radiación Cu K_α , con $\lambda = 1,5418$ Å.

III.3.1. Determinación del tamaño de cristal por el método de Debye-Scherrer.

Se ha empleado la técnica de ensanchamiento de las líneas de difracción de rayos X para la determinación del tamaño de partícula metálica. El método es basado en la ecuación de Scherrer (56) que relaciona el diámetro medio de los cristales, d , y el ensanchamiento de las líneas de difracción de los rayos X, β ,

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \left[\text{III.9} \right]$$

λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de Bragg y K una constante aproximadamente igual a 1, relacionada con la forma del cristal y con el modo en que se definen d y β . Para evaluar β es necesario corregir el ensanchamiento observado, B , por el debido a efectos instrumentales, b . Estos términos están relacionados por la ecuación:

$$B^2 = \beta^2 - b^2 \quad \left[\text{III.10} \right]$$

b , ensanchamiento instrumental, es el ensanchamiento de una línea producida bajo condiciones geométricas similares por un material con tamaño de cristal por encima de 1000 Å. En la práctica interesa elegir un pico de difracción bien aislado y muy próximo al ángulo en el que se produce el pico de difracción de la muestra cristalina de referencia.

Como se ha mencionado, K en la fórmula de Scherrer es variable (56), en catalizadores metálicos soportados obteniéndose buenos resultados tomando un valor $K = 0,95$ si el ensanchamiento se mide a mitad de pico, o $K=1$ si se obtiene por medida del área del pico dividido por la altura de éste, desig-

nándose los diámetros obtenidos por $d_{1/2}$ y d_i respectivamente.

La precisión en el tamaño de cristal calculado está condicionada a la medida de la anchura del pico de difracción. Cuando la muestra tiene un intervalo reducido de tamaños de cristal (perfil leptofirme) los diámetros $d_{1/2}$ y d_i son muy similares, pero si el intervalo de tamaños es más extendido (perfil plastiforme) las diferencias entre $d_{1/2}$ y d_i son mayores.

Los valores obtenidos para los diámetros de cristal, d_i , corresponden a un diámetro medio de volumen y pueden transformarse en diámetro medio de superficie, \bar{d} , a través de la relación (25).

$$\frac{d_i}{\bar{d}} = 1,125 \quad \left[\text{III.11} \right]$$

Los principales inconvenientes del método son, que no pueden aplicarse a catalizadores con bajo contenido en metal, < 1% en peso y que sus límites de detección están restringidos al intervalo 30-500 Å; para cristales más grandes la banda queda reducida a una línea y para cristales demasiado pequeños la excesiva anchura de las líneas se confunde con el fondo del difractograma. El intervalo óptimo de aplicación es de 50-150 Å, en el que el error puede reducirse en determinadas condiciones a un 10-20%.

En los catalizadores de platino se utilizó la banda correspondiente al plano (111) (ángulo de Bragg $2\theta = 39,75^\circ$). Cuando se emplea alúmina como soporte, se produce un parcial solapamiento de esta banda con la correspon-

diente al plano (222) de la alúmina, lo que puede originar dificultades para la medida de la anchura de la banda para catalizadores con contenidos en platino de hasta 1% en peso. En las muestras Pt/ SiO₂ no se presenta este problema.

En los catalizadores de rodio este método no pudo ser utilizado, por tener los cristales un tamaño menor que el límite inferior de detección del método.

III.4. ESPECTROSCOPIA IR

Para la realización de espectros IR se ha utilizado una célula diseñada para operar en vacío, provista de cierres sin grasa. La célula construida en vidrio pyrex, permite realizar tratamientos térmicos hasta 550°C. Las ventanas, de NaCl, están soldadas con resinas orgánicas al epóxido. Detalles de construcción se encuentran en trabajos previos realizados en este laboratorio (48) y un esquema de la célula se da en la Figura 8. Todos los espectros se tomaron en un aparato Perkin-Elmer 125 de doble rayo y provisto de red de difracción.

Las muestras IR se prepararon siguiendo la técnica de disco, colocando pequeñas cantidades de muestra, finamente pulverizada, entre dos láminas de mica y prensando posteriormente,

Se estudió fundamentalmente la región 2300-1700 cm⁻¹ en la que aparecen las vibraciones del grupo C = O y sus diferentes formas adsorbidas.

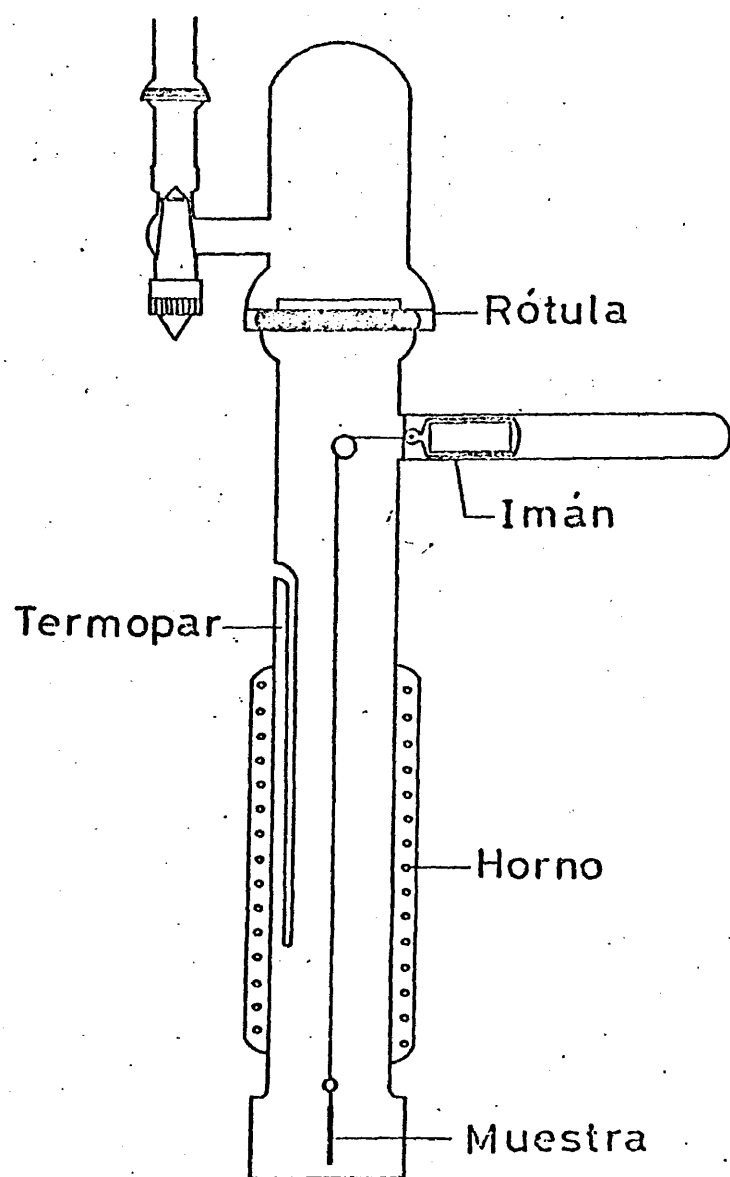
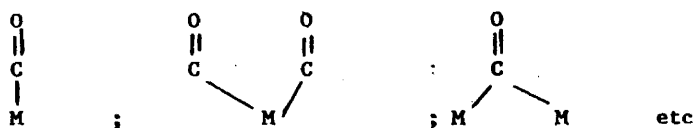


Fig.8



Anteriormente a la realización de los espectros, las muestras se trataron en H_2 , para reducir los óxidos superficiales, elevando la temperatura hasta 500°C y desgasificando a esta temperatura durante 2 horas. A continuación se enfrió en vacío hasta temperatura ambiente, se adsorbió CO y se procedió a la realización de los espectros.

III.5. APARATO BET

La determinación de la superficie BET de los distintos soportes empleados, se realizó por adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido, utilizando un aparato Micromeritics Mic 2100D, semiautomático. En el procedimiento experimental, las muestras se desgasificaron a 150°C - durante tiempo prolongado - las zeolitas a 400°C para conseguir su desgasificación en un período razonable - y para los cálculos se tomó un valor de $16,2 \text{ \AA}^2$ para la sección transversal de la molécula de nitrógeno.

III.6. POROSIMETRIA

La distribución de volumen de poros de alúmina y sílice se determinó por análisis de las curvas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido. Para el cálculo de tamaños de poros se utilizó un programa adaptable a una calculadora Hewlett-Packard Modelo 9820 A desarrollado por Ruiz Paniego (59).

Los experimentos se realizaron en el aparato Micromeritics Mic 2100D

descrito en el apartado anterior.

III.7. DENSIDADES REAL Y APARENTE. VOLUMEN TOTAL DE POROS

La densidad real de los soportes se determinó por el método convencional de expansión de helio, en un sistema volumétrico. La densidad aparente se determinó por pesada (picnometría de mercurio). El volumen total de poros se calculó por la conocida fórmula:

$$V_p = \frac{1}{d_{ap}} - \frac{1}{d_r} \quad \left[\text{III.12} \right]$$

III.8. DETERMINACION DE TAMAÑOS DE GRANO

La determinación de tamaños de grano de los soportes se realizó por sedimentología en un aparato Sedigraph 5000D de Micromeritics. La dispersión previa consistió en someter a la muestra a un baño de ultrasonidos durante tres minutos utilizando como medio de dispersión una mezcla de benceno y un estabilizante (Emulgator U) a la temperatura de 30°C.

51

1

RESULTADOS Y DISCUSION

IV.- CORRECCION DEBIDA AL SOPORTE

IV. CORRECCION DEBIDA AL SOPORTE

IV. 1. Corrección debida al soporte

La quimisorción selectiva de hidrógeno y de monóxido de carbono son los métodos más extendidos para la determinación de la superficie metálica. Pero - cualquiera que sea el método usado hay que introducir en la cantidad medida de gas quimisorbido una corrección correspondiente a la cantidad de gas que - se adsorbe sobre el soporte, y aunque es verdad que los soportes son generalmente sólidos relativamente poco eficaces para la activación de moléculas sencillas, la pequeña cantidad de gas adsorbida por unidad de área, al multiplicarse por la normalmente elevada superficie específica puede dar lugar a - magnitudes comparables y hasta superiores a las manejadas en la quimisorción neta sobre el componente metálico. A título de ejemplo, se ha calculado en la Tabla IV, las magnitudes relativas (número de átomos de hidrógeno adsorbidos sobre el soporte)/(número total de átomos de hidrógeno adsorbidos), para dos catalizadores teóricos: uno de ellos con un 1% Pt soportado sobre una alumina con superficie específica $S_{BET} = 150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y un segundo catalizador con - 0,5% Pt/ Al_2O_3 , $S_{BET} = 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para cuatro dispersiones diferentes. Como factor de corrección se ha tomado un valor $1,4 \cdot 10^{16}$ átomos de H/m^2 de alumina calculado de un trabajo anterior de Gruber (53).

Como se ve en la Tabla IV, la cantidad de hidrógeno adsorbido sobre el primer soporte para una dispersión elevada, $D=1$, supone una ligera y sencilla corrección, mientras que las cantidades adsorbidas sobre el soporte con área alta, comparables o aún mayores a la cantidad de hidrógeno adsorbido sobre el componente metálico exigen una manipulación cuidadosa e incluso pueden incitar a la búsqueda de condiciones experimentales diferentes y más adecuadas para evi

T A B L A IV

Corrección debida al soporte para dos catalizadores Pt/Al₂O₃ con diferentes dispersiones

(T = 250°C P_{H₂} = 100 mmHg)

Z Pt	S _{RET} m g ⁻¹	Dispersión, D	S _{met} m g ⁻¹ caI	% Corrección	Tamaño, d Å
1,0	150	1,0	2,74	6,4	9
		0,5	1,37	12,0	17
		0,2	0,55	25,5	43
		0,1	0,27	40,6	87
0,5	300	1,0	1,37	21,5	9
		0,5	0,69	35,4	17
		0,2	0,27	57,8	43
		0,1	0,14	73,7	87

tar un fuerte error en la determinación de la superficie metálica.

IV.2. METODOS PARA HACER LA CORRECCION

Dos son los métodos seguidos para determinar de la cantidad total de gas quimisorbido, la correspondiente al gas adsorbido sobre el metal. El primero de ellos consiste en la extrapolación a presión cero de la zona generalmente recta de la isoterma de adsorción, y descansa sobre el supuesto básico de que la formación del enlace covalente metal-hidrógeno lleva consigo unos elevados calores de adsorción y cambios de energía libre, y exige una presión de equilibrio muy baja. El segundo, con base cien por ciento experimental, consiste en la sustracción de la isoterma de adsorción sobre el metal soportado, de una segunda isoterma de adsorción realizada en condiciones experimentales idénticas sobre el soporte (60). Lleva implícita la aproximación de que el metal soportado apenas ejerce influencia sobre las propiedades superficiales del soporte, que mantiene prácticamente expuesta toda su superficie. (Para un catalizador 1% Pt/Al₂O₃, D=0,5, S_{BET} = 150 m² g⁻¹, el metal expuesto, ocupa solamente 1,37 m² g⁻¹, por lo que se puede aceptar la introducción de esta corrección, sin aproximación alguna, con error inferior al 1% (Tabla IV).

IV.3. ADSORCION DE HIDROGENO SOBRE γ -Al₂O₃

IV.3.1. Experimentos previos

En la figura 9, curva A, se ha representado la cantidad de hidrógeno quimisorbido a 0°C sobre una muestra 0,9% Pt/Al₂O₃; los dos primeros puntos fueron tomados después de una hora de contacto con la atmósfera gaseosa y el resto dejando un período de equilibrio de media hora. En la misma figura,

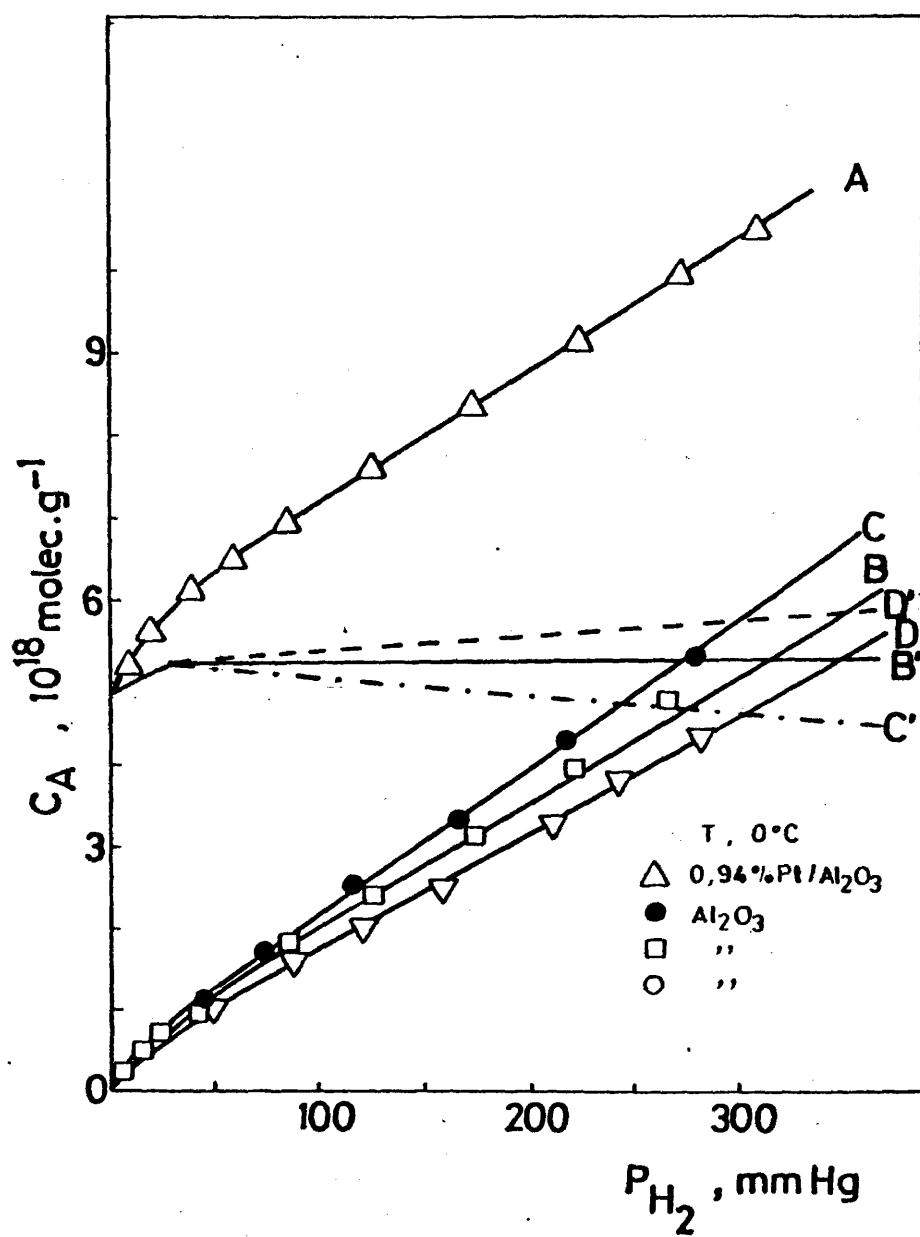


Fig. 9

curva D, se representa el hidrógeno adsorbido sobre el soporte sin impregnar, siendo tomado cada punto tras media hora. La curva D', diferencia de las dos, correspondería a la cantidad de hidrógeno quimisorbido sobre el platino. En la curva C, se representa la adsorción sobre el soporte, considerando ahora una hora como tiempo de equilibrio. En la curva C', se ha realizado la corrección por el soporte obtenida al descontar a la isoterma A, la isoterma C. En la curva B, se muestra la adsorción sobre el soporte, obtenida en las mismas condiciones que la curva A (tiempos de contacto de una hora para los dos primeros puntos y media hora para los restantes); la diferencia correspondiente al hidrógeno adsorbido sobre el componente metálico viene dado por la curva B'.

Los experimentos citados son ejemplos típicos de la problemática que supone la corrección de la cantidad de hidrógeno adsorbido sobre Al_2O_3 . Mientras que la quimisorción de hidrógeno sobre un componente metálico requiere normalmente tiempos del orden de segundos o unos minutos como mucho (45), el hidrógeno se adsorbe lentamente sobre la alúmina con tiempos de equilibrio muy largos (24 horas o más por punto). Poco se conoce sobre la naturaleza de este proceso que, según las condiciones experimentales y el estado de pureza del soporte, puede pasar de una quimisorción débil a un verdadero proceso de reducción (61,62).

La posibilidad de una adsorción física a 0°C queda descartada para el hidrógeno, con un punto de ebullición de 14 K y un punto crítico de -- 33 K. Parte del hidrógeno adsorbido a 0°C se desorbe reversiblemente, aun-

que se ha encontrado que una pequeña cantidad ($\approx 1,5 \cdot 10^{16}$ moléc.g⁻¹ Al₂O₃) se adsorbe irreversiblemente. Es difícil en el actual estado de conocimientos dar una explicación seria a esta adsorción irreversible, cuya importancia depende probablemente de las condiciones experimentales en que tiene lugar la adsorción, tipo de soporte e impurezas.

IV.3.2. Pseudoisotermas

Una familia de pseudoisotermas (los dos primeros puntos tomados - tras una hora y el resto después de media hora) de adsorción de hidrógeno sobre γ -Al₂O₃ se da en la Figura 10. Una característica importante es que algunas curvas no son henrianas, puesto que los primeros puntos suben de acuerdo a una curva de tipo parabólico y la extrapolación de la parte recta de la curva no corta al eje de las ordenadas en el punto cero, por lo que el método de extrapolación a presión cero de la isoterma sobre un catalizador soportado puede ir afectado de un error por exceso. La magnitud de la corrección, p.ej., a $P_{H_2} = 100$ mmHg y temperatura ambiente, es $2,7 \cdot 10^{18}$ moléc.g⁻¹ ($1,8 \cdot 10^{16}$ moléc.m⁻²), comparables a las $2,5 \cdot 10^{18}$ moléc.g⁻¹ encontrada por Wanke (63) en las mismas condiciones y a los valores $2,5 \cdot 10^{18}$ y $1,6 \cdot 10^{13}$ moléc.g⁻¹ ($1,44 \cdot 10^{16}$ moléc.m⁻²) encontrados respectivamente por Gruber (53) y Spenadel y Boudart (9) a 100 mmHg y -- 250°C. Por supuesto que no se le debe conceder demasiada importancia a estos valores dada la naturaleza de la quimisorción que se acaba de discutir, demasiado dependiente de las condiciones experimentales, impurezas y quizás otros factores (45).

IV.3.3. Corrección

Esta falta de reproducibilidad determina que la curva obtenida

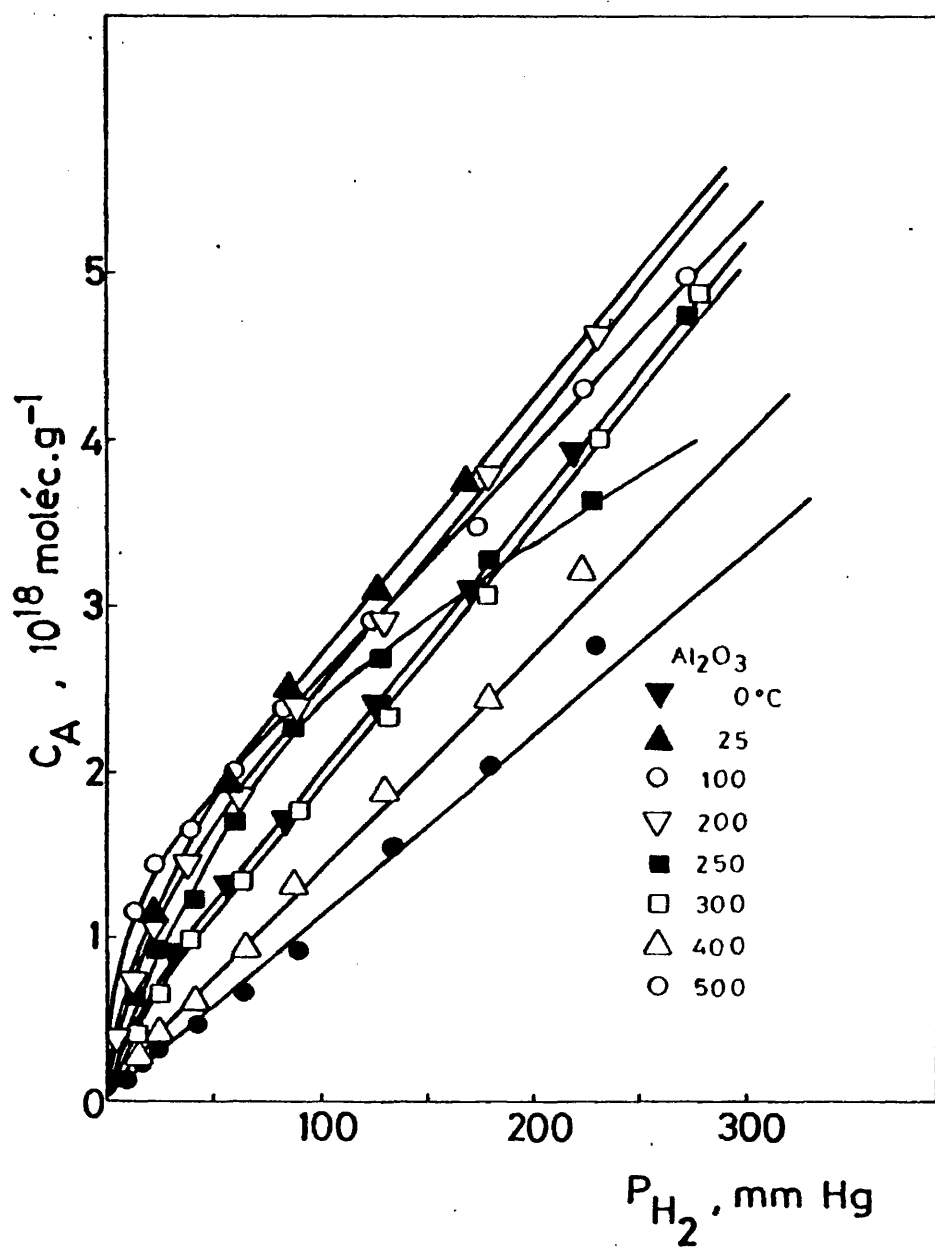


Fig. 10

por diferencia entre las cantidades de hidrógeno adsorbidas sobre el metal soportado menos la adsorbida sobre el soporte puede apartarse ligeramente de la horizontal, siendo evidentemente la diferencia cada vez más pequeña para las presiones más bajas, por lo que incluso cuando se sigue este método de corrección conviene tomar la extrapolación de esta curva a presión cero.

Un ejemplo práctico de la aplicación de los dos métodos de corrección en la determinación de la cantidad de hidrógeno quimisorbido sobre el metal en un catalizador 0,94% Pt/ γ - Al_2O_3 , utilizando unas condiciones de adsorción -presiones hasta 300 mmHg, 0°C- próximas a las recomendadas en el borrador actualmente en estudio por ASTM (temperatura ambiente, presiones 100-300 mmHg), se da en la Figura 11. Como se ve el método de extrapolación a presión cero da un valor un 6% más alto que si se realiza la corrección experimental, de acuerdo con las particularidades que presenta la adsorción de hidrógeno sobre Al_2O_3 . Para este catalizador, con un tamaño medio de partícula de 23 Å y una dispersión $D=0,37$, la corrección correspondiente al soporte para $P_{\text{H}_2}=100$ mmHg representa aproximadamente un 21% de la cantidad total de hidrógeno adsorbido.

Un resumen de los resultados obtenidos para la determinación de la cantidad de hidrógeno quimisorbido sobre el componente metálico en catalizadores con contenidos en platino de 0,097 - 2,20% en peso, se da en la Tabla V. En la misma Tabla, se da la magnitud de las correcciones expresada en porcentajes de la cantidad total de hidrógeno adsorbido, para tener una idea clara de su importancia para catalizadores con dispersiones normales, como son los aquí estudiados. Como se ve los resultados para la cantidad de

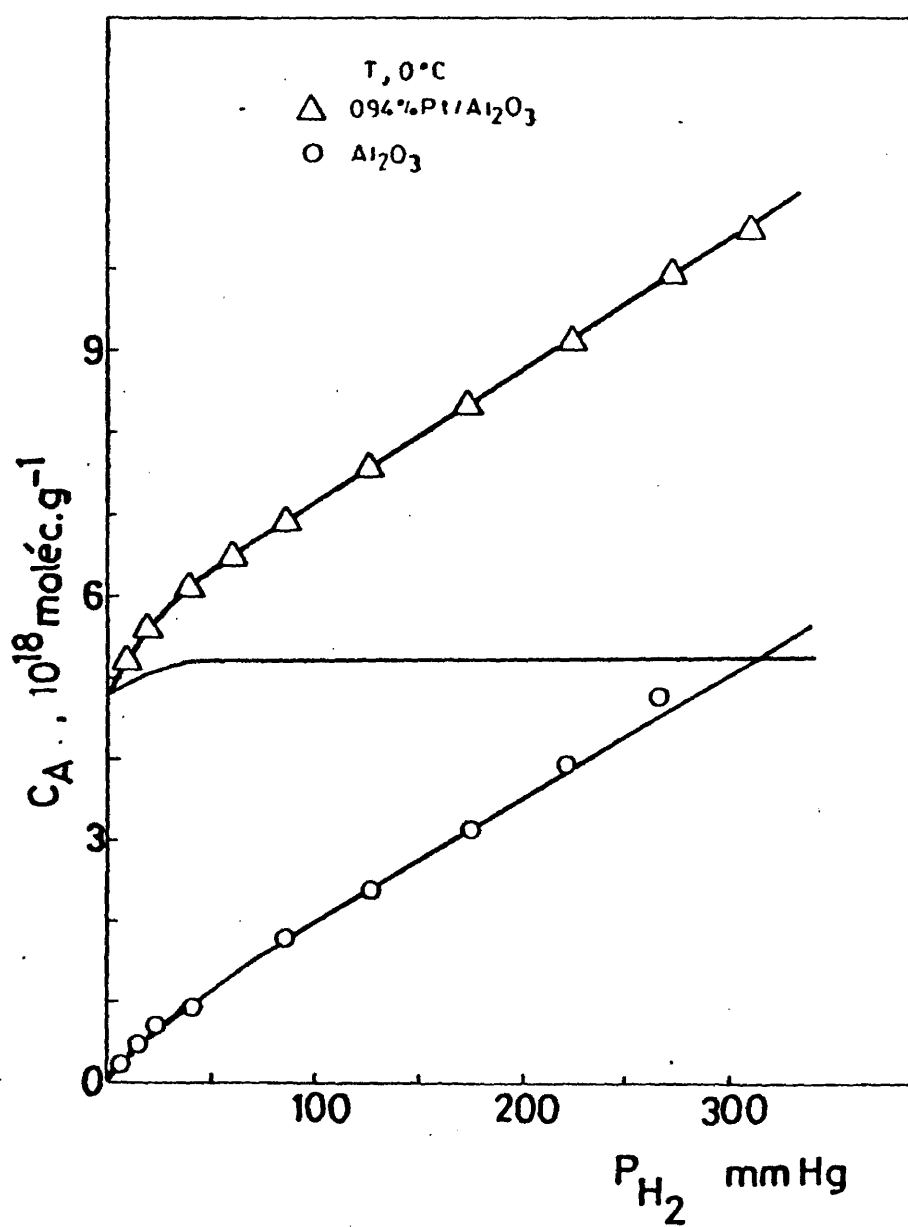


Fig. 11

T A B L A V

Quimisorción de hidrógeno en catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃

Quimisorción de H ₂ 0°C 100 mmHg					
% Pt	Total	Soporte	% Corrección	Diferencia	Extrapolación
0,097	2,30.10 ¹⁸	1,3.10 ¹⁸	55,5	1,00.10 ¹⁸	1,15. 10 ¹⁸
0,57	5,80		22,4	4,40	4,50
0,94	7,12		18,3	5,30	5,40
2,20	8,40		15,5	6,37	6,50

hidrógeno adsorbido sobre el metal son prácticamente idénticos utilizando ambos métodos.

La diferencia entre los dos métodos queda aún más disminuida, cuando la determinación de la cantidad de hidrógeno se realiza a presiones bajas, - menores de 1 mmHg y 0°C, método por Poltorak y Boronin (64) y recomendado por Anderson (45).

Como conclusión final se sugiere como método experimental más seguro la determinación por extrapolación a presión cero de la curva diferencia de las cantidades adsorbidas sobre el metal soportado y el soporte, y se recomienda como método preferente en trabajos experimentales de investigación - cuando se utiliza alúmina como soporte; resultados similares se consiguen - opcionalmente por extrapolación a presión cero de la isoterma a 0°C, obtenida en un aparato volumétrico que trabaje a presiones bajas (< 1 mmHg). La extrapolación a presión cero de la zona lineal (100-300 mmHg) en los experimentos realizados a 0°C y presiones altas puede utilizarse igualmente bien, siempre que se tenga una idea clara de cual es el comportamiento del soporte (adsorción de tipo henriano), siendo fácil dar resultados ligeramente más altos (entre un 4-6% cuando los experimentos se realizan a 0°C y bastante más si se realizan a temperaturas, p.ej., de 100-200°C (Figura 10).- Por supuesto, siendo el método más rápido, ha sido el preferido por la mayor parte de los investigadores y el más apropiado cuando se utiliza profusamente la adsorción de hidrógeno para la determinación del tamaño de partícula metálica sobre un número elevado de muestras, o en trabajos de rutina.

IV. 4. ADSORCION DE HIDROGENO SOBRE SILICE

Toda la problemática que presenta la adsorción de hidrógeno sobre

γ alúmina desaparece cuando es la sílice el soporte utilizado. Una familia de isothermas de adsorción de hidrógeno sobre sílice en el intervalo de temperaturas de -78 a 300°C , se da en la Figura 12.

El carácter puramente henriano de las isothermas de adsorción determina que los métodos de corrección conduzcan prácticamente a un mismo valor cuando se determina la cantidad de hidrógeno adsorbido sobre un catalizador metal/sílice. Un ejemplo experimental -adsorción de hidrógeno sobre un catalizador $1,20\%\text{Pt}/\text{SiO}_2$ a 0°C - se da en la Figura 13, donde se puede ver como ambos métodos dan un mismo valor, $4,9 \cdot 10^{18}$ moléc. g^{-1} , para la cantidad de hidrógeno adsorbida sobre el metal.

La magnitud de hidrógeno adsorbido - entre $1 - 0,3 \cdot 10^{13}$ moléc. g^{-1} , o lo que es lo mismo $7,69-2,31 \cdot 10^{16}$ moléc. m^{-2} para $P_{\text{H}_2} = 100$ mmHg, bastante más baja que para el sistema $\text{H}_2 - \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ - es comparable con el valor encontrado por Wanke y Dougharty (63), $1 \cdot 10^{18}$ moléc. g^{-1} , sobre una sílice Davison 926 a 100 mmHg y 25°C , por lo que los porcentajes de corrección para catalizadores metal/sílice, suelen ser relativamente bajos, incluso para muestras con bajas dispersiones.

IV.5. ADSORCION DE HIDROGENO SOBRE ZEOLITA YNa. ISOBARA DE ADSORCION Y CORRECCIONES.

La adsorción de hidrógeno sobre la zeolita YNa en el intervalo $0-450^{\circ}\text{C}$ se puede resumir en la familia de curvas de la Figura 14. En el intervalo $0-250^{\circ}\text{C}$ las curvas son verdaderas isothermas de adsorción, de tipo henriano. Los tiempos de equilibrio son un poco más largos que para el sistema H_2 -sílice, habiéndose tomado entre puntos sucesivos intervalos aproximados de una hora. Por

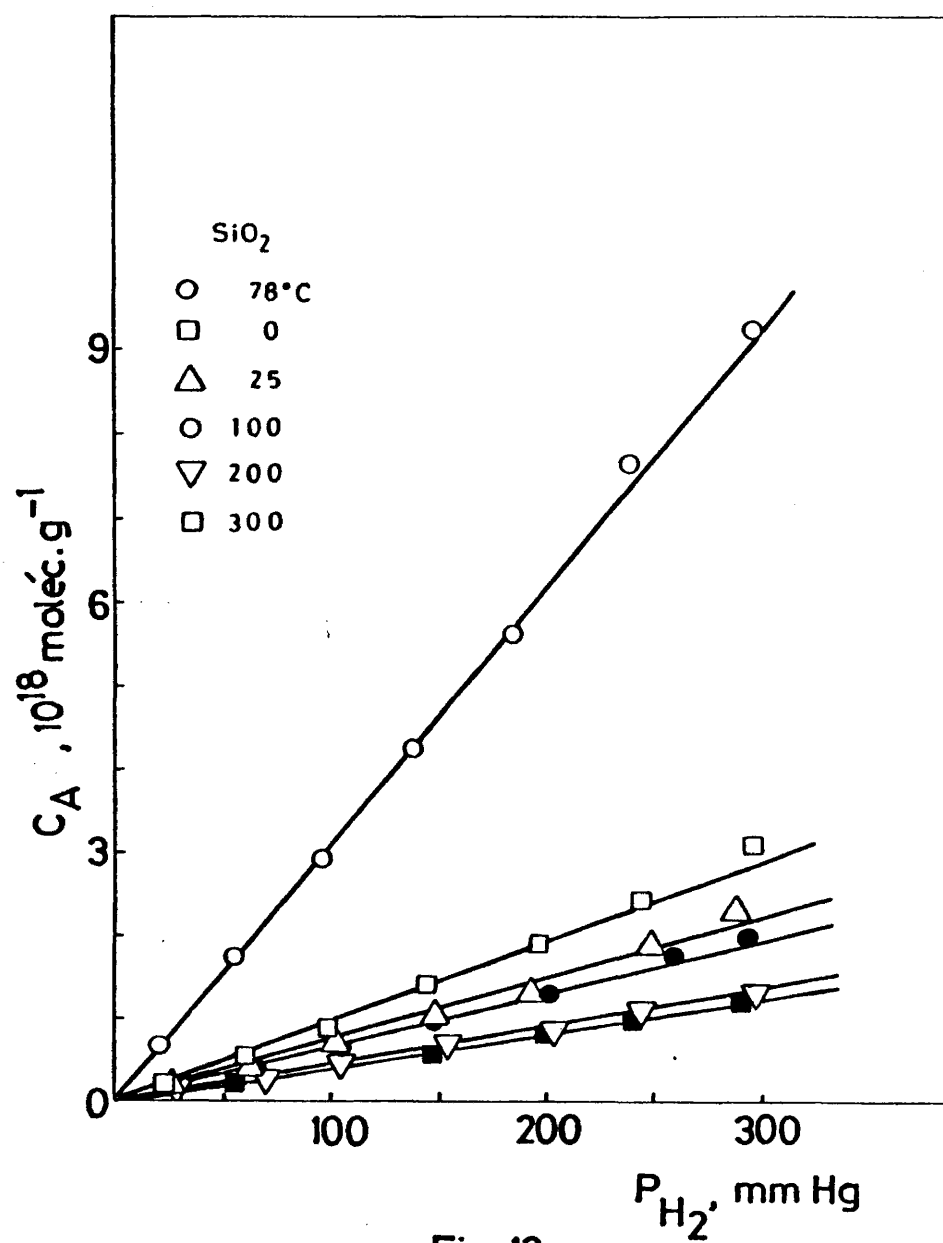


Fig.12

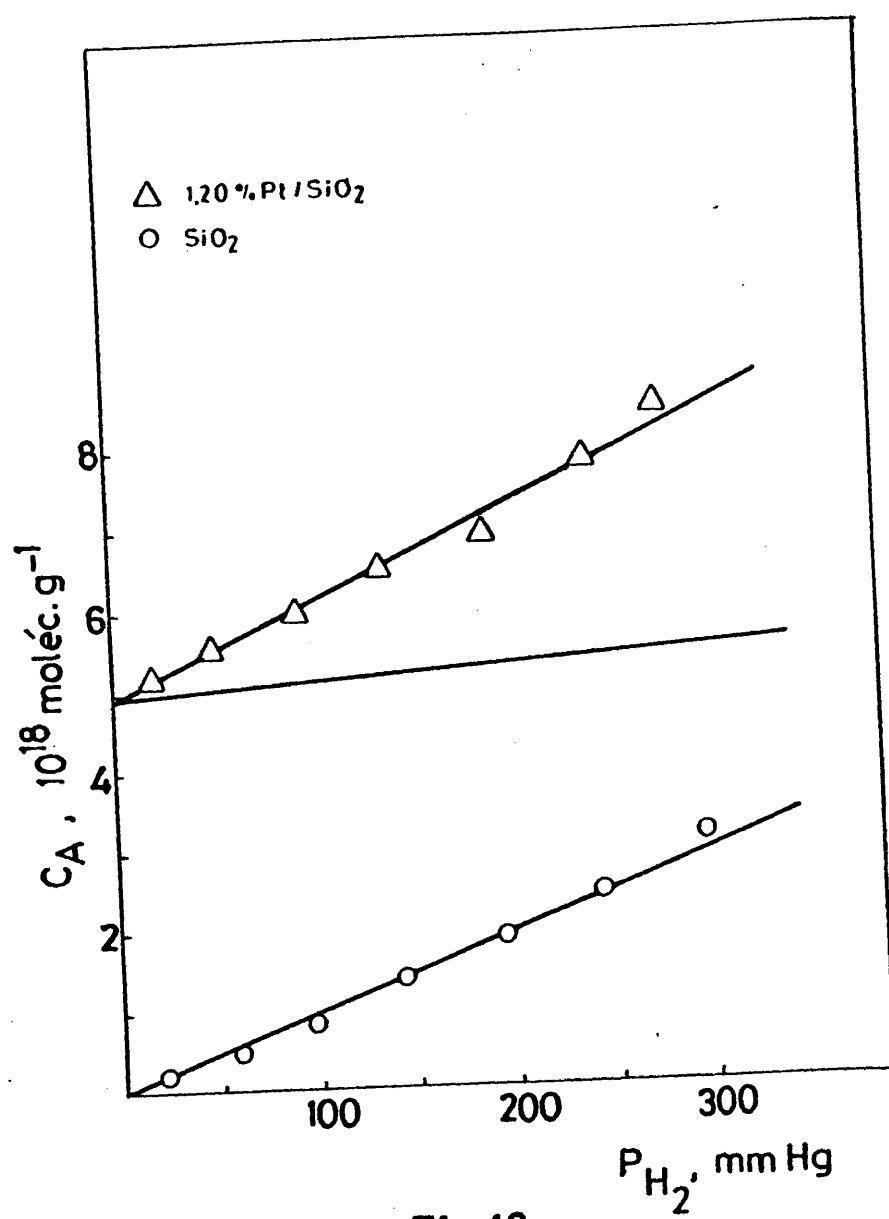


Fig.13

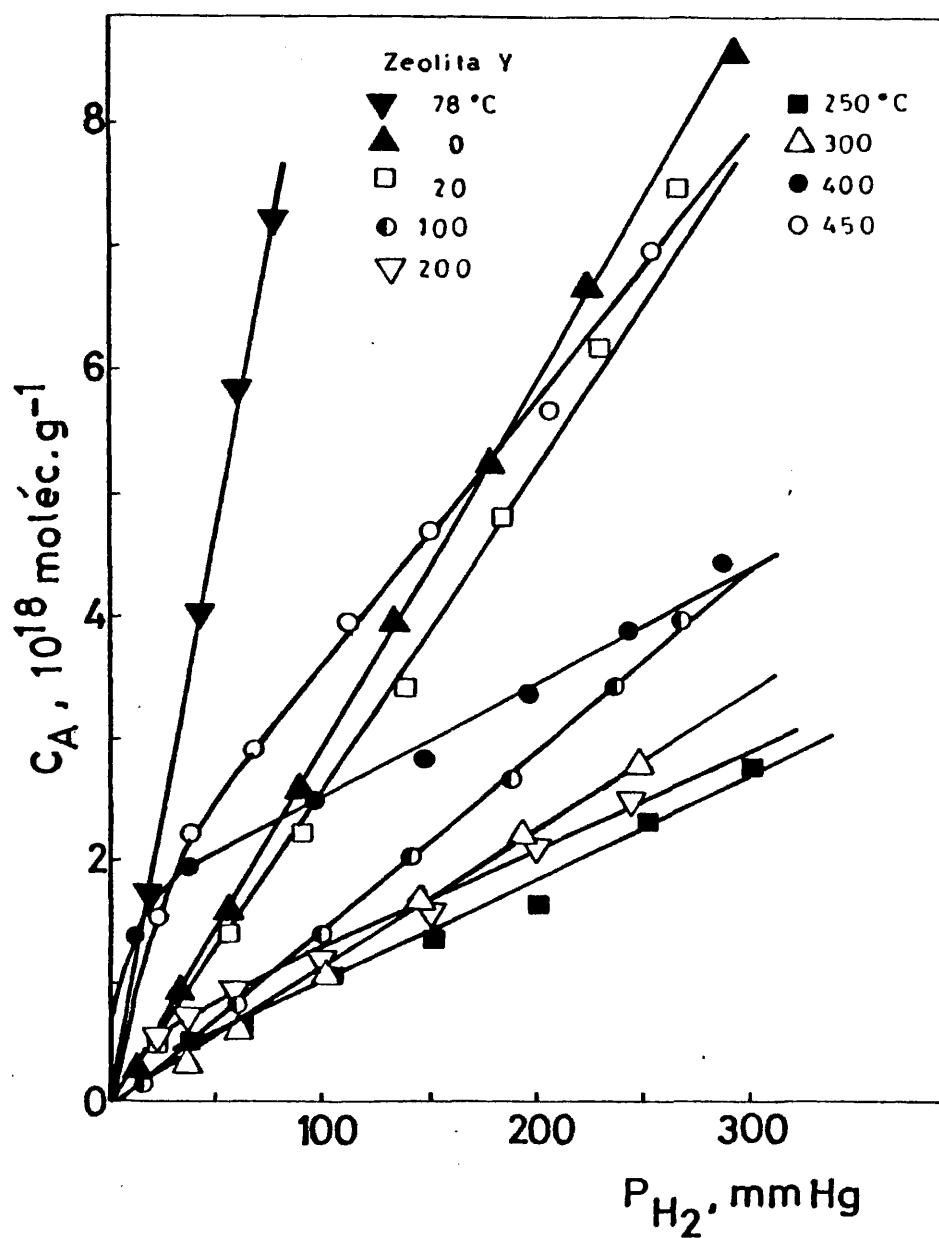


Fig.14

encima de los 250°C comienza a apreciarse una quimisorción activada, y las isoterma se curvan para adquirir una forma más parecida a una isoterma de Langmuir, con tiempos de equilibrios mucho mayores (varias horas).

La curva isobárica correspondiente, para una presión de hidrógeno de 100 mmHg, se da en la Figura 15, observándose un claro aumento en la cantidad adsorbida por encima de los 250°C. Estudios de adsorción de hidrógeno a 400°C realizados por espectroscopía IR (65) indican la aparición de una banda a 1650 cm^{-1} , atribuida a deformación de hidroxilos (66), generados por ataque del hidrógeno a iones aluminato de la estructura de la zeolita. Evidentemente las condiciones experimentales apropiadas para la realización de medidas de adsorción de hidrógeno sobre un metal soportado sobre zeolita Y deben llevarse a cabo en la zona de temperaturas más bajas ($<250^\circ\text{C}$) donde las isoterma son de tipo henriano. Por tanto, la corrección debida al soporte puede realizarse, bien por diferencia de las isoterma obtenidas sobre el metal soportado y soporte, como por extrapolación a presión cero de la zona lineal de la isoterma sobre metal/zeolita Y, que ha sido el procedimiento seguido sobre las diferentes muestras metal/zeolita Y estudiadas.

La magnitud de la adsorción de hidrógeno a 25°C sobre zeolita Y - a 100 mmHg es $\sim 2,95 \cdot 10^{18}\text{ moléc.g}^{-1}$; $3,75 \cdot 10^{15}\text{ moléc.m}^{-2}$ (S_{BET}) - es superior a la cantidad adsorbida sobre la alúmina en las mismas condiciones (referida a lg de muestra), lo que hace que a pesar de las altas dispersiones obtenidas para el componente metálico sobre este soporte los porcentajes de corrección sean relativamente altos.

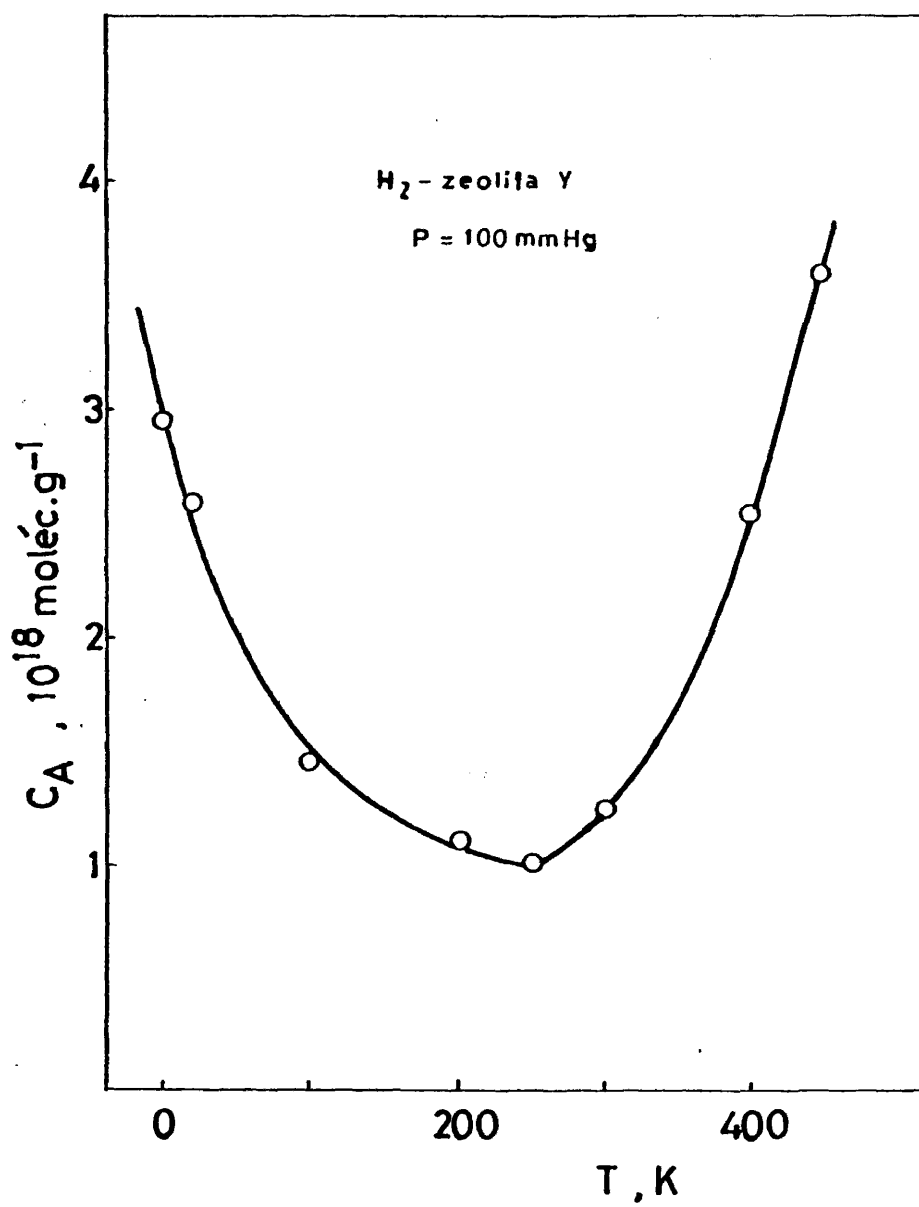


Fig.15

IV.6. RECOMENDACIONES SOBRE PROCEDIMIENTOS PARA LA CORRECCION DEL GAS ADSORBIDO SOBRE EL SOPORTE (H_2 , O_2 , CO).

Del extenso trabajo experimental realizado sobre la adsorción de hidrógeno en sílice, alúmina y zeolita Y, y sobre catalizadores de platino y rodio depositados sobre estos soportes, se desprende que la extrapolación a presión cero de la parte recta de la isoterma obtenida sobre las muestras de catalizador metal/suporte es el procedimiento más cómodo y razonable para obtener la cantidad de gas adsorbida sobre el componente metálico. El método alcanza una precisión comparable a la obtenida experimentalmente por el procedimiento de diferencia cuando se trabaja con metales soportados en sílice en todo el intervalo de temperaturas $-78^{\circ}C$ a $100^{\circ}C$ y, en zeolita Y a temperaturas por debajo de los $250^{\circ}C$. Aunque el método puede dar valores ligeramente más altos cuando se utiliza alúmina como soporte, se puede utilizar correctamente si se conoce bien el comportamiento experimental para la adsorción de hidrógeno sobre este material. Este procedimiento de extrapolación a presión cero fué introducido con éxito por Benson y Boudart (34) y ha sido utilizado con éxito por numerosos investigadores (67,68). Su utilización ha sido preconizada por ASTM en el anteproyecto de su método estandar para la determinación de la dispersión de catalizadores sin usar de Pt/(alúmina, sílice-alúmina).

En principio, la quimisorción directa de oxígeno no parece tener un gran futuro como método experimental para la determinación de dispersiones metálicas, debido a la gran reactividad de este gas, acentuada a temperaturas altas con la formación de óxidos en multicapas, incluso para los metales considerados como más nobles (69). Sin embargo, la quimisorción de oxígeno a temperaturas bajas sobre catalizadores de platino soportados da isothermas -

langmuirianas clásicas de quimisorción en forma de monocapa y se ha utilizado para cálculos de dispersiones con resultados relativamente buenos desde hace tiempo por Boudart (34). Isotermas de adsorción de oxígeno a temperatura ambiente sobre los tres soportes utilizados en este trabajo, presentan un comportamiento henriano, similar al descrito por Wanke y Dougharty (63), por lo que la corrección debida al soporte se hace sencillamente por extrapolación de las isotermas obtenidas sobre el metal/soporte a presión cero.

Como ya se citó en la introducción y deja entrever Farrauto (70) en su revisión, la quimisorción de CO es el método preferido para la medida de las superficies metálicas y tamaños de partícula por las Compañías fabricantes de catalizadores. La magnitud de la quimisorción de CO sobre los distintos soportes es mucho mayor que la de hidrógeno y oxígeno, por lo que la corrección es muy fuerte y exige un estudio cuidadoso. Debido a esto, la utilización de la quimisorción de CO es del todo inapropiada cuando se usa zeolita Y como soporte. Sobre sílice y alúmina, las isotermas de CO obtenidas hasta unos cientos de mmHg toman formas parabólicas, lo que hace que no sea un método adecuado para medidas de dispersión, pues la fuerte corrección por el soporte exige conjuntamente un dilatado estudio experimental. El problema se obvia mucho cuando se trabaja a presiones bajas, como máximo hasta unos 5 mmHg. Para estas presiones de CO las isotermas toman un aspecto henriano con valores para la corrección menores -p.ej., a 3 mmHg para un catalizador de 1,025% Pt/zeolita Y la corrección representa un 25% de la cantidad total adsorbida; para un catalizador 0,94% Pt/Al₂O₃ un 16% y para un catalizador 1,20% Pt/SiO₂ un 8% -razonablemente bajos, por lo que ya se puede utilizar con garantía la corrección por extrapolación a presión cero y ese ha sido el procedimiento utilizado en los experimentos que se describen en los capítulos siguientes.

V. DISPERSION METALICA DE CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO

V.1. LIMPIEZA SUPERFICIAL

Cuando se pretende emplear la quimisorción selectiva de gases para la determinación de la superficie metálica o tamaño de partícula de un catalizador metálico soportado es absolutamente necesario tener la superficie metálica limpia previamente a la determinación de la isoterma de adsorción del gas considerado. Esta limpieza no es fácil cuando se opera sobre metales, puesto que los fuertes enlaces covalentes gas/metal -del orden de unas decenas y a veces más de cien kilocalorías- exigen la utilización de alto vacío y temperaturas de desgasificación elevadas para su ruptura. Normalmente, en experimentos de investigación fundamental, resuelven los físicos este problema por un tratamiento de desgasificación en ultraaltovacío, en régimen de "flash", sometiendo al metal a temperaturas de hasta 3.000°C. Para los catalizadores metálicos soportados se presenta la dificultad de que el metal (y a veces el soporte) no puede ser calentado a temperaturas demasiado altas, pues se produce una sinterización del metal y por consiguiente la desactivación del catalizador.

Por otra parte, durante la preparación de un catalizador metal/soporte, el catalizador queda en algún momento en contacto con el aire, lo que puede provocar que el metal se cubra con una capa de gas o gases quimisorbidos, principalmente oxígeno, que en algunos casos (Fe, Mn, Ti) puede progresar a nivel de multicapas a temperaturas tan bajas como la del nitrógeno líquido (45). Por eso en los procedimientos de limpieza conviene distinguir dos etapas:

- a) Una primera etapa de eliminación del oxígeno por reducción con hi

drógeno o monóxido de carbono, y

b) La desgasificación del gas reductor quimisorbido.

Hace tiempo que los investigadores sobre la interfase gas/metal son conscientes de la necesidad de la reducción del óxido en multicapas correspondientes a la citada etapa a), lo que efectúan normalmente por calentamiento - en hidrógeno a una temperatura parecida a aquella en la que la masa metálica estuvo en contacto con el aire. Menos importancia ha sido dada a la necesidad de realizar una buena limpieza del hidrógeno que queda quimisorbido después de la etapa de reducción. Anderson (45) destaca esta faceta y hace la observación de que temperaturas entre 425°C y 525°C son absolutamente necesarias para conseguir una limpieza razonable de catalizadores Pt/alúmina tratados previamente en hidrógeno. En el caso de catalizadores de paladio soportado llega a observar que una desgasificación a 300°C deja cubierta más del 80% de la superficie con hidrógeno, y que incluso una desgasificación prolongada a 400°C deja cubierto un 3% de la superficie del metal. Como se citó en el apartado II.7., la temperatura de 550°C se puede considerar como un límite máximo para la que un tratamiento de unas horas en atmósfera de hidrógeno provoca sinterización.

Bajo estas premisas, se realizó un estudio para determinar las condiciones experimentales apropiadas para conseguir una buena limpieza superficial de los catalizadores Pt/soporte, después de ser sometidos a un tratamiento previo en hidrógeno hasta 500°C (III.1.1.) como primer paso antes de la realización de una isoterma. En la Figura 16, se recogen una serie de isotermas de adsorción de hidrógeno a 250°C realizadas sobre una misma muestra de 0,94% Pt/Al₂O₃, después de haber sufrido el tratamiento en hidrógeno y di-

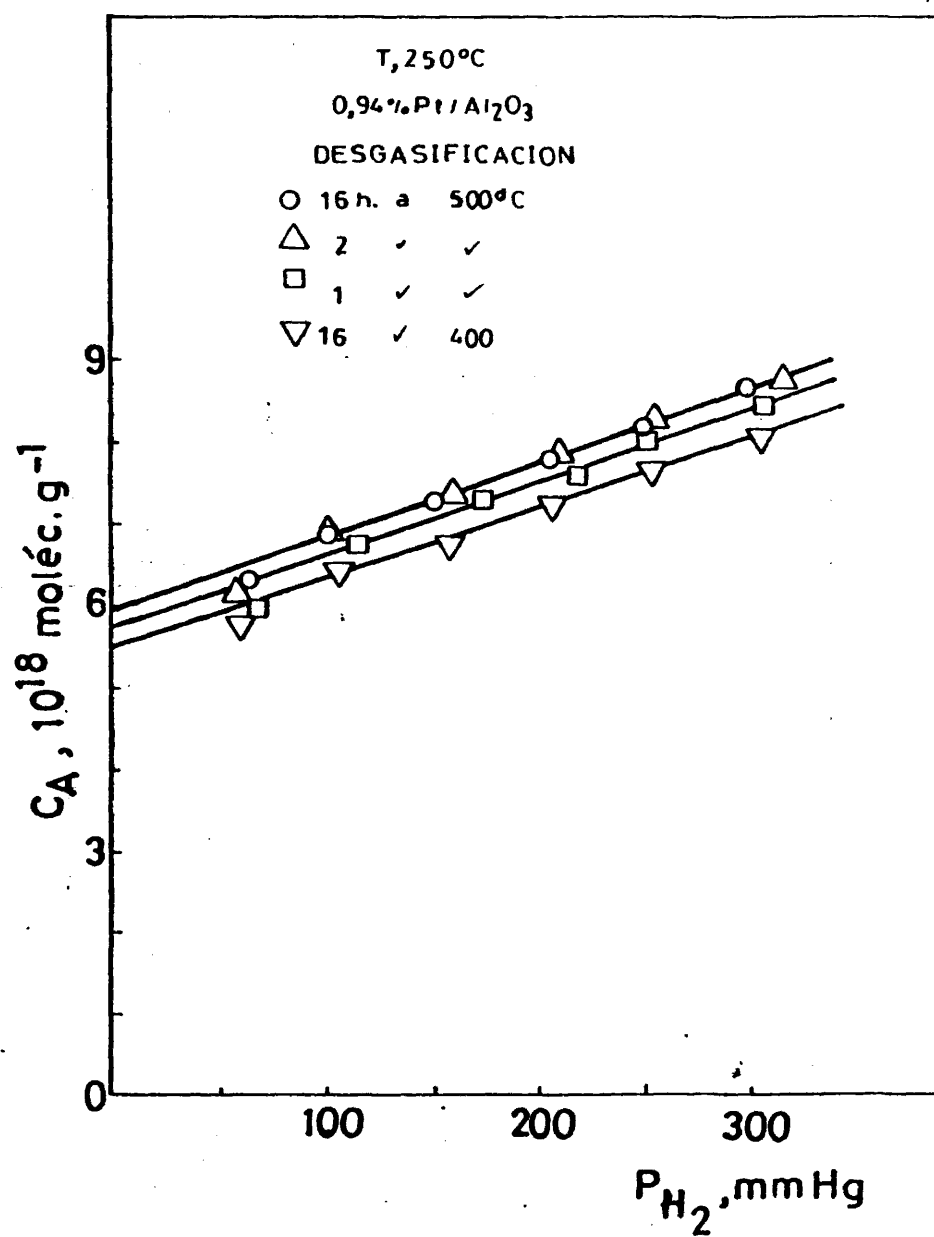


Fig. 16

ferentes tratamientos de desgasificación posteriores: 16 horas a 400°C, y 1, 2 y 16 horas a 500°C. Como se ve, a partir de las dos horas de desgasificación a 500°C, las isothermas de adsorción son completamente reproducibles, - por lo que se considera que este tratamiento es el más suave exigible para obtener una muestra de platino soportado con la superficie metálica limpia. No obstante, las desgasificaciones se efectuaron a 500°C durante toda una noche (~ 12 horas). Estudios similares sobre catalizadores Pt/SiO₂ y Pt/zeolita Y condujeron a la consideración de unas condiciones de desgasificación parecidas. Rockova (71) en un resumen de tratameintos de limpieza utilizados por distintos autores sobre catalizadores de platino, llega a unas conclusiones similares; sin embargo el tratamiento recomendado por ASTM, a 450°C, pudiera ser demasiado bajo.

V.2. QUIMISORCION DE HIDROGENO

V.2.1. Experimentación preliminar a diferentes temperaturas. Isóbaras de adsorción.

Isotermas de adsorción de hidrógeno a diferentes temperaturas en el intervalo -78°C a 500°C sobre tres catalizadores -0,94% Pt/ γ -Al₂O₃; --- 3,46% Pt/SiO₂ y 1,025% Pt/zeolita Y-se recogen, respectivamente, en las Figuras 17 a 19. Las muestras presentan un comportamiento diferente. Mientras que las isothermas obtenidas sobre Pt/SiO₂ y Pt/zeolita Y se determinaron a partir de datos de equilibrio, las correspondientes a las muestras Pt/ γ -Al₂O₃ son, en realidad, pseudoisotermas, los dos primeros puntos obtenidos con -- tiempos de contacto de una hora y los restantes de media hora. El conjunto de experimentos es el previsible del comportamiento de los soportes estudia-

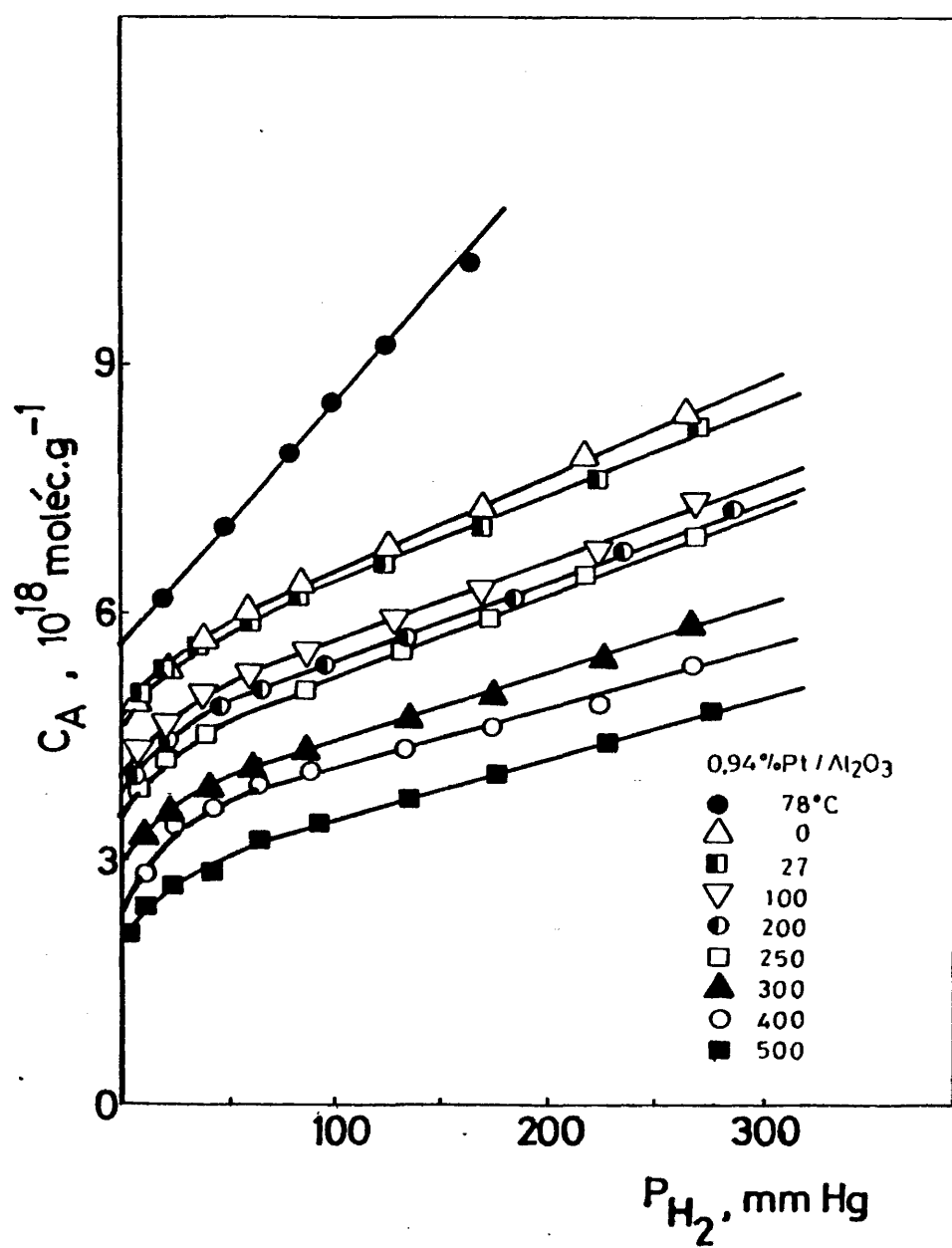


Fig.17

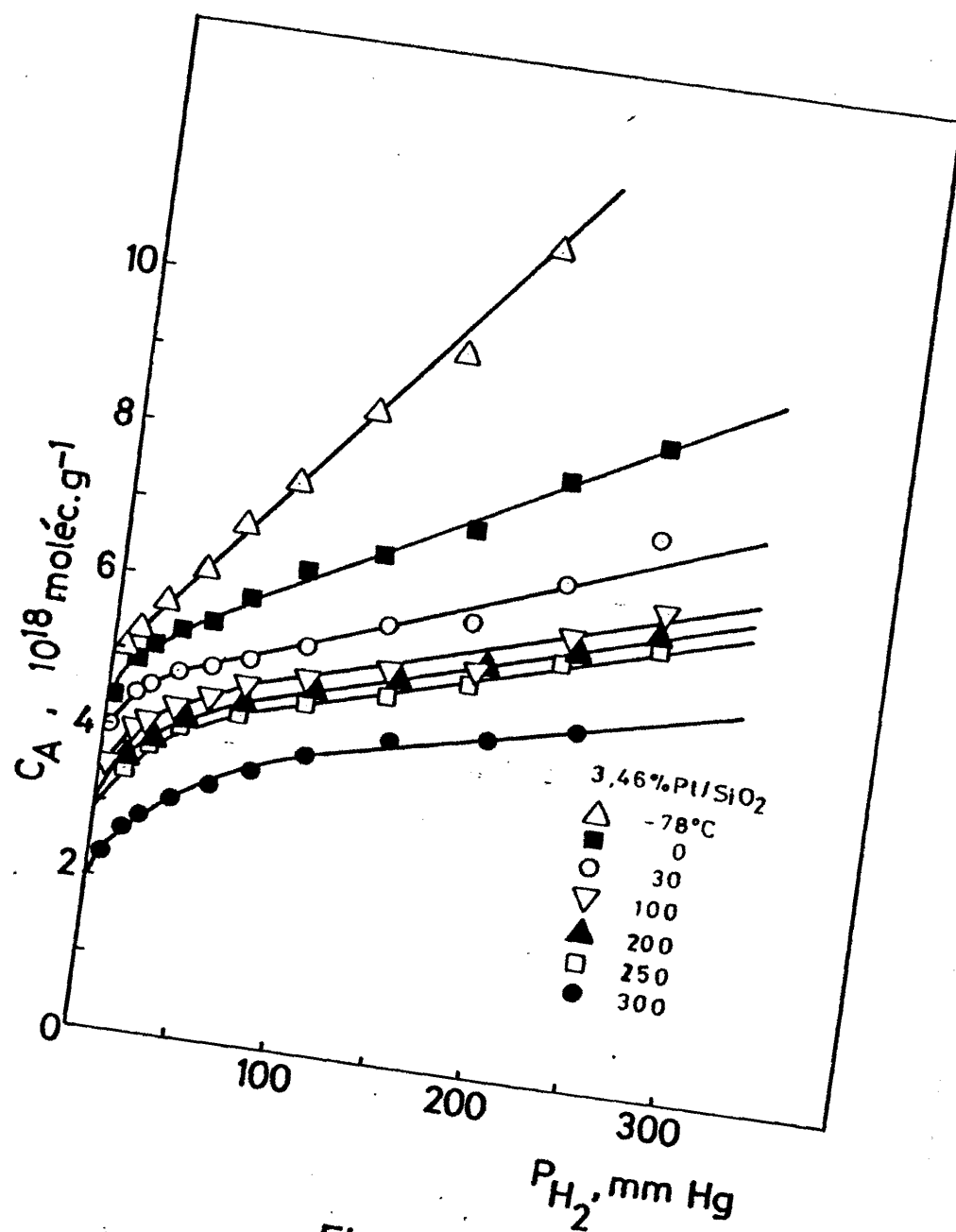


Fig.18

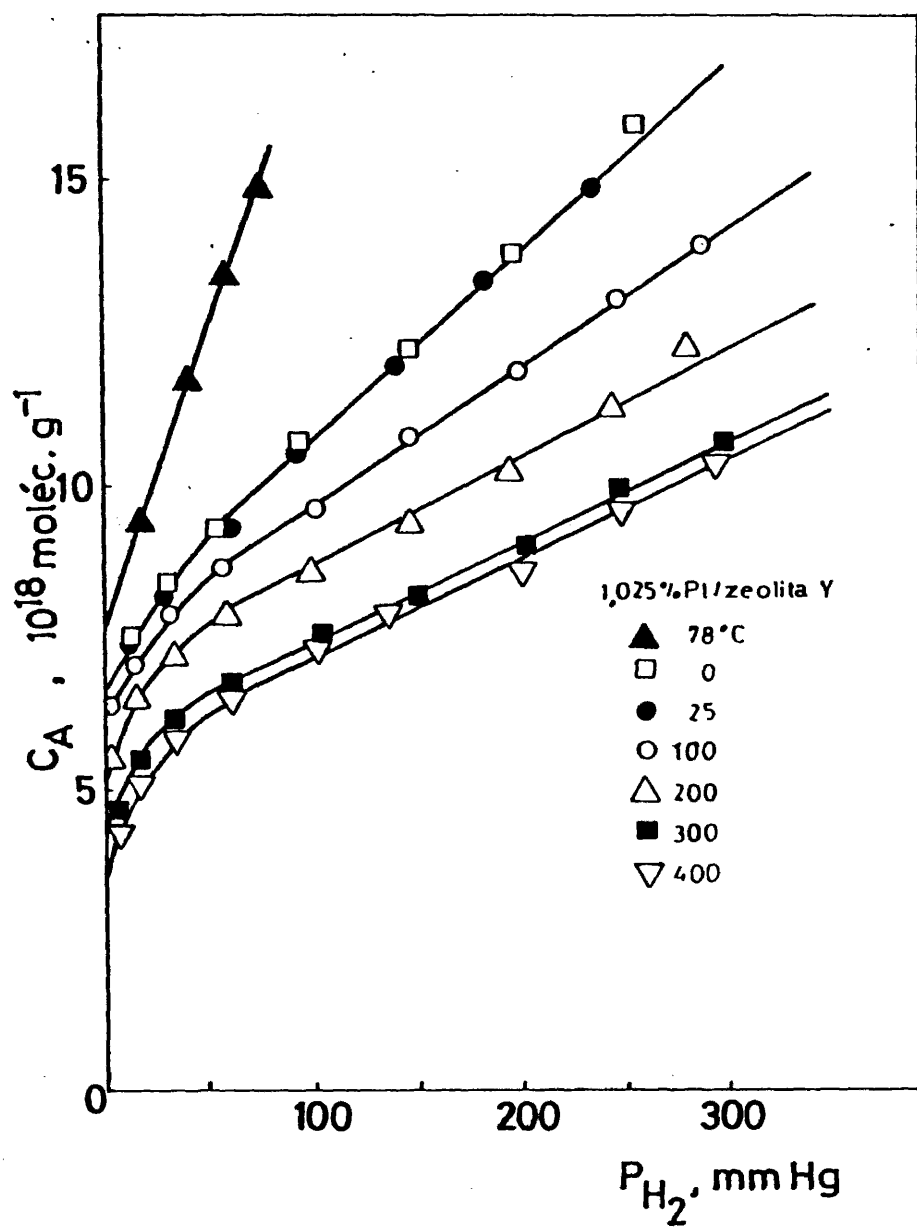


Fig.19

dos en el capítulo precedente, con la característica de que las cantidades de hidrógeno quimisorbido disminuyen para temperaturas crecientes en grados diferentes.

Las correspondientes isóbaras de adsorción para una $P_{H_2} \rightarrow 0$ se recogen en la Figura 20. Las curvas tienen un trazado similar con un tramo en que la cantidad de hidrógeno quimisorbido se mantiene prácticamente constante, entre -78°C y 25°C aproximadamente, para, a partir de esta temperatura, comenzar un descenso paulatino, más acusado por encima de los 100°C , como si las condiciones experimentales de presión-temperatura no fuesen suficientes para completar la monocapa.

V.2.2. Mecanismo de la adsorción de hidrógeno sobre platino. Estequiometría

No existe duda, del extenso trabajo experimental realizado sobre el sistema H_2/Pt , que la quimisorción de este gas es disociativa. Sin embargo, otros aspectos están en discusión:

a) Cómo se encuentra este hidrógeno adsorbido en la superficie del metal? y

b) La posibilidad de que, debido a la relativamente pequeña sección transversal del átomo de hidrógeno ($\approx 6 \text{ \AA}^2$) respecto a la del platino superficial ($8,9 \text{ \AA}^2$) se produzca una quimisorción suplementaria aprovechando enlaces d metálicos de la fracción de superficie no cubierta, lo que llevaría a una relación $H_{2 \text{ ad}} : \text{Pt}_s$ diferente a la unívoca 1:2 que se desprende de un ataque elemental del problema.

Sobre el mecanismo de adsorción se acepta cada día más el sugerido

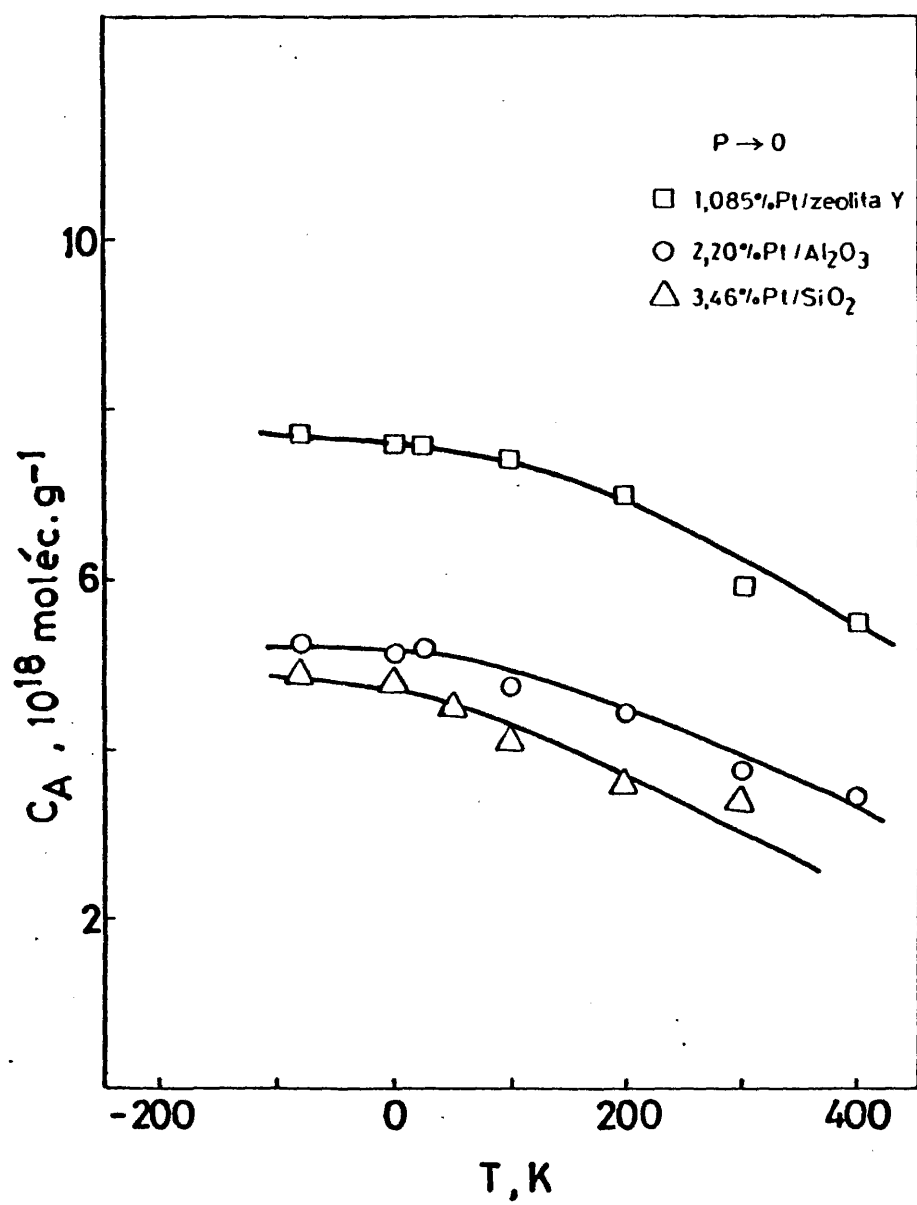


Fig. 20

por Toya y Horiuti (72,73) que admiten que la quimisorción de los átomos de hidrógeno tiene lugar en dos fases: una primera, en la que estos átomos que dan enlazados apicalmente sobre los átomos de platino (que denominan tipo r) y una segunda fase, con un calor de adsorción más fuerte, en la que emigran a posiciones intersticiales entre átomos de platino superficial (tipo s). Un modelo parecido ha sido sugerido por Hayward (74) para la quimisorción de hidrógeno sobre tungsteno. Experimentos de desorción térmica programada de Amenomiya y col.(75) y de Stephan et al.(76) corroboran este mecanismo con la aparición de dos picos de desorción, cuya importancia relativa depende del experimento: generalmente la contribución del hidrógeno quimisorbido tipo r es bastante superior a la del tipo s; el primero tiene un papel precursor y su conversión en el tipo s es favorecida por tiempos de contacto más largos y temperaturas más altas.

La cinética de quimisorción ha sido estudiada sobre diferentes planos de monocristales de platino principalmente por Somorjai y col.(77) que encuentran que la adsorción en el plano(111)tiene lugar preferentemente en "kinks" en los escalones entre planos sucesivos, emigrando posteriormente los átomos de hidrógeno al resto de la superficie del plano, siguiendo una estequiometría $H_2:Pt = 1:2$. Varó (78) llega a resultados similares sobre el plano (111) por medidas de espectroscopía de pérdida de electrones (loss-electron spectroscopy).

La posibilidad de quimisorción de hidrógeno sobre orbitales d libres en la superficie del platino ha sido defendida desde hace tiempo por Dowden (79). No está clara la característica de esta quimisorción, que podría ser del tipo molecular, encontrando algunos autores un hombro no muy importante

en la rama ascendente del pico de desorción correspondiente al hidrógeno quimisorbido tipo r, que atribuyen a esta quimisorción molecular. Por supuesto, la magnitud de esta quimisorción, con un calor de adsorción pequeño, debiera ser bastante dependiente de la temperatura, disminuyendo, para temperaturas más altas.

El panorama de la quimisorción de hidrógeno queda aún más oscurecido si se considera que algunos autores (75) atributen un pico de desorción a -200°C , en experimentos de DTP, a una forma puenteada $\text{Pt}-\text{H}-\text{Pt}$. Algunos trabajos (80,81) en que se ha utilizado la espectroscopía IR añaden poca claridad al tema pues aparecen solamente bandas a 2115 y 2060 cm^{-1} que, p.ej., Eley (82) atribuye, respectivamente a las formas lineal y puenteada, mientras que Candy et al. (83) encuentran sobre catalizadores Pt/MgO una banda a 950 cm^{-1} que tratan de atribuir a hidrógeno quimisorbido compartido por varios átomos de platino.

En todo caso parece que la estequiometría de adsorción $\text{H}_2:\text{Pt} = 1:2$ es prácticamente aceptada por todos los investigadores en este campo, con cierta confirmación experimental para estudios realizados utilizando ultra-alto vacío en el procedimiento de limpieza y temperaturas y presiones de hidrógeno bajas, menores de 10^{-2} mmHg . Estudios sobre negro de platino han indicado una buena concordancia entre el área metálica determinada por adsorción de hidrógeno a temperatura ambiente considerando una adsorción disociativa y una estequiometría $E = 2$ y presiones hasta 650 mmHg , con el valor determinado por el método BET (34), lo que viene a confirmar la estequiometría de adsorción propuesta en estas condiciones experimentales aunque la extrapolación de estos resultados a catalizadores soportados muy dispersos debe ser tomada con cierta reserva.

Finalmente, no cabe duda que la utilización de presiones de hidrógeno medias, del orden de 100-300 mmHg, a temperatura ambiente o 0°C, puede incrementar la quimisorción débil de hidrógeno, lo que es necesario tener en cuenta si se quiere utilizar como método para la medida de la superficie metálica.

V.2.3. Resultados experimentales sobre muestras Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/SiO₂ y Pt/zeolita Y con diferentes contenidos en platino.

En las isóbaras de adsorción de hidrógeno sobre diferentes muestras - de platino soportado (Figura 20), hay un tramo, entre -78°C y 25°C, en que la cantidad de gas adsorbido, determinado por extrapolación a presión cero de la isoterma correspondiente, permanece constante. Con las precauciones que se - pueden deducir de la discusión mantenida sobre el mecanismo de adsorción de - hidrógeno en el apartado anterior, este tramo recto parece corresponder a la monocapa de hidrógeno quimisorbido en forma atómica.

En las Figuras 21 y 22 se han recogido las isotermas de adsorción de hidrógeno a 0°C y presiones hasta unos 300 mmHg, sobre el conjunto de muestras preparadas de catalizadores Pt/Al₂O₃ y Pt/SiO₂. En la Figura 23 se dan experimentos similares obtenidos a 25°C sobre los catalizadores Pt/zeolita Y. Normalmente los experimentos se realizaron por duplicado, para tener una mayor confianza en los resultados obtenidos considerando el valor para la cantidad de hidrógeno quimisorbido correspondiente a la monocapa al obtenido por extrapolación a presión cero de la parte recta de la isoterma, se han calculado - los valores de la superficie metálica, referida a gramo de catalizador (columna V) y a gramo de platino (columna IV), dispersiones metálicas y tamaños de partícula que se recogen en la Tabla VI.

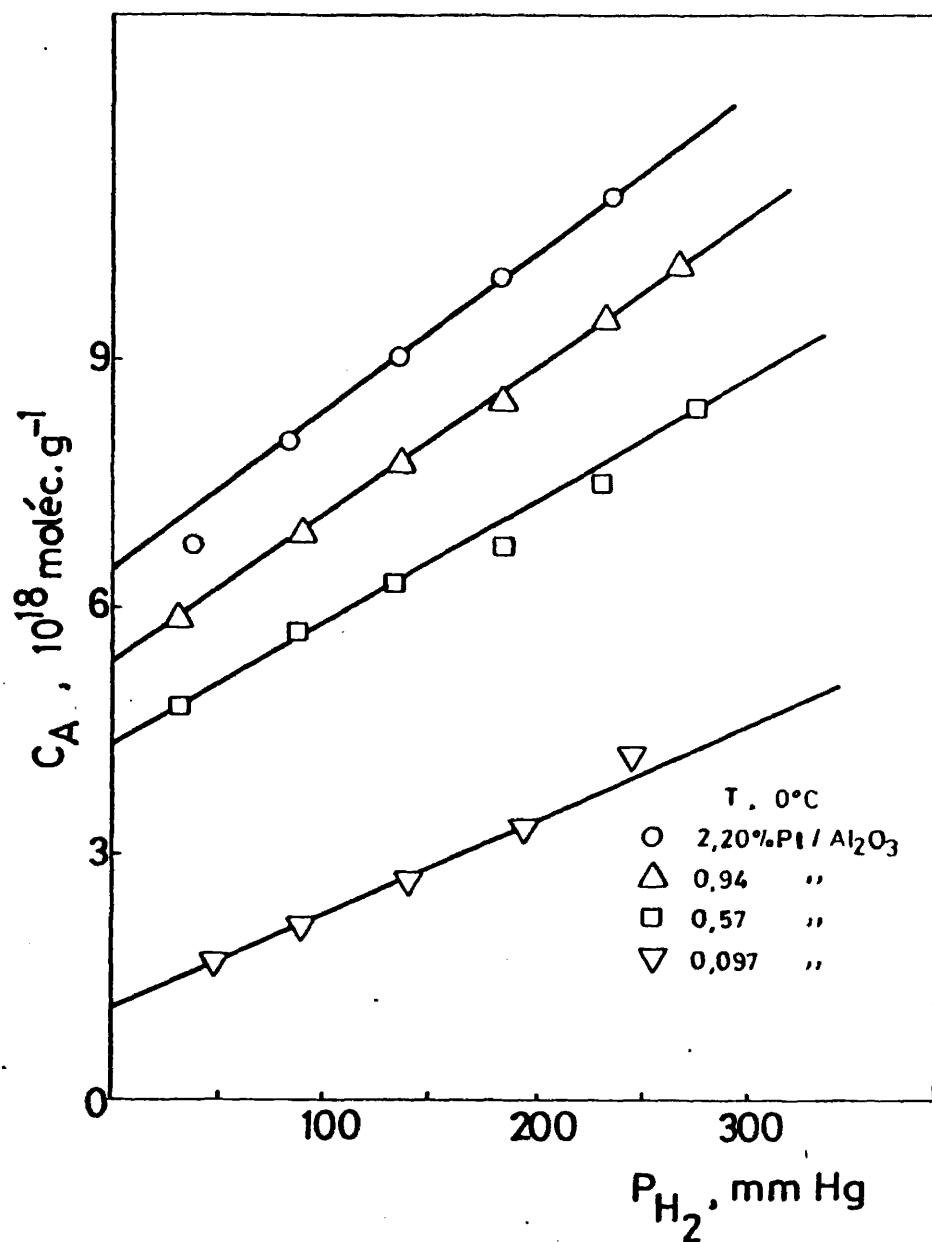


Fig. 21

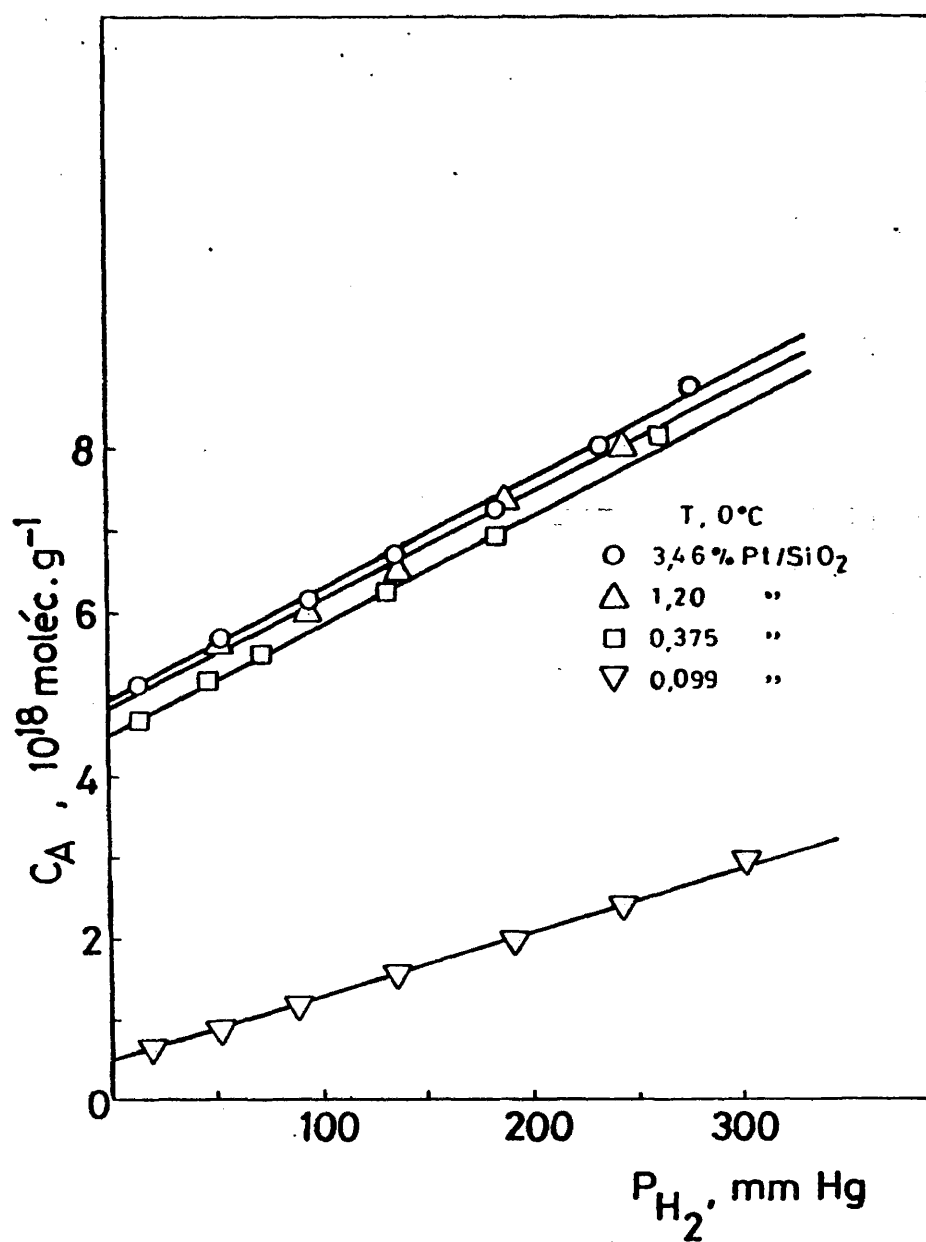


Fig. 22

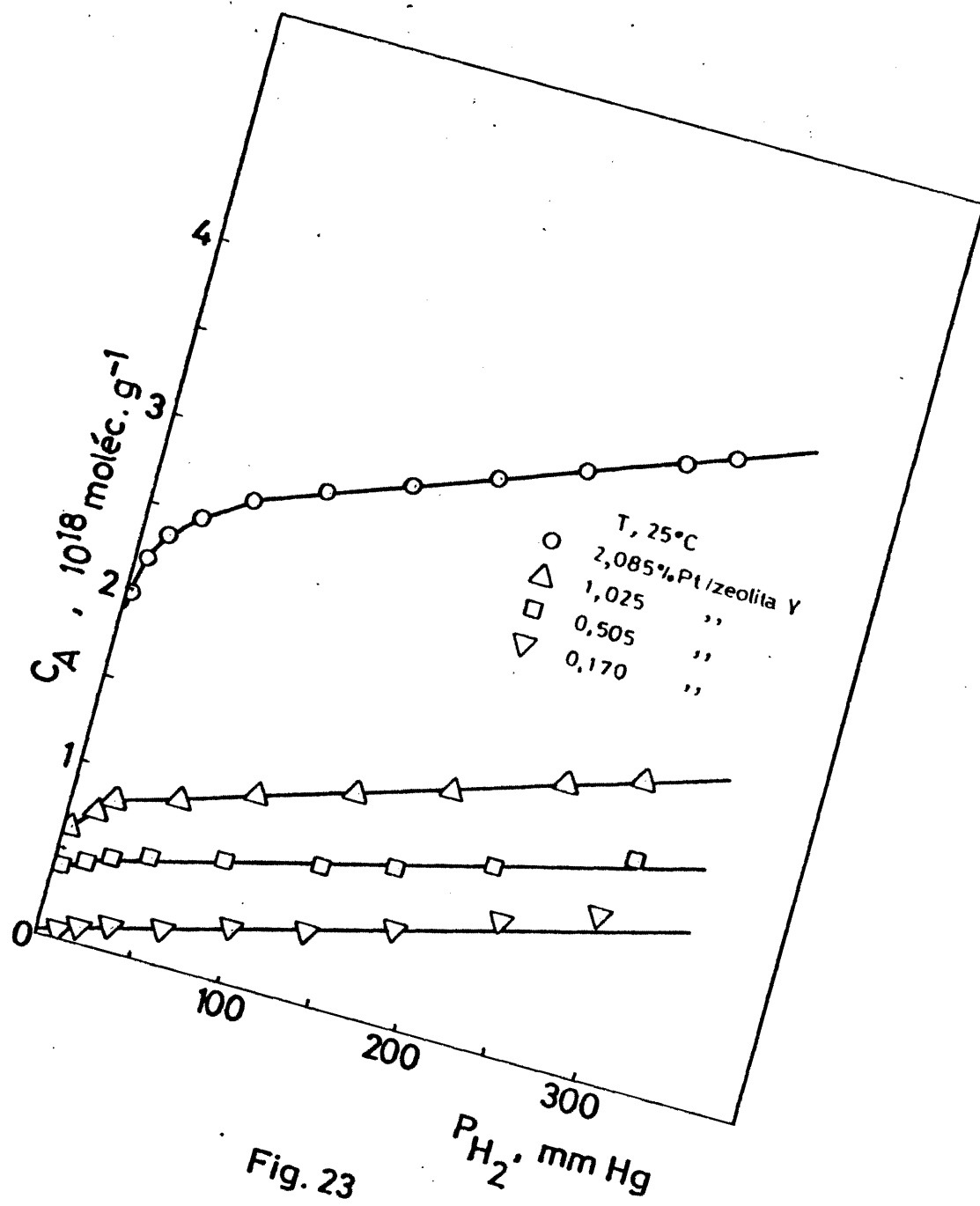


Fig. 23

T A B L A VI

Determinación de dispersiones, superficies metálicas y tamaños de partícula por quimisorción de H_2 a 0°C y presiones 0-330 mmHg en catalizadores Pt/Al_2O_3 y Pt/SiO_2 y a 25°C en catalizadores

Pt/zeolita Y.

Z Pt	C_A , moléc g ⁻¹ cat	D	S , m ² g ⁻¹ Pt	S' , m ² g ⁻¹ cat	d, Å
0,097 Pt/ Al_2O_3	$1,10 \cdot 10^{18}$	0,735	201,9	0,190	12
0,57 "	4,35	0,496	136,1	0,776	17
0,94 "	5,40	0,373	102,3	0,962	23
2,20 "	6,55	0,193	52,9	1,164	44
0,099 Pt/ SiO_2	$0,52 \cdot 10^{18}$	0,340	93,2	0,092	25
0,375 "	4,50	0,777	213,0	0,799	11
1,20 "	4,90	0,265	72,5	0,870	32
3,46 "	4,85	0,091	24,9	0,861	94
0,170 Pt/zeolita	$0,20 \cdot 10^{18}$	0,076	20,9	0,035	112
0,505 "	4,15	0,532	145,9	0,737	17
11,025 "	7,60	0,480	131,6	1,349	18
2,085 "	24,60	0,764	209,4	4,367	11

Como se ve, las muestras preparadas presentan superficies metálicas o tamaños de partícula característicos de catalizadores bien dispersos, comparables o superiores a los catalizadores de platino comerciales.

V.2.4. Quimisorción a presiones bajas

La quimisorción de hidrógeno a presiones bajas como método para la determinación de la superficie metálica fué sugerido empíricamente hace tiempo por Beeck (84) trabajando sobre películas finas de diferentes metales. - Más recientemente, Poltorak y Boronin (64) utilizan la quimisorción de hidrógeno a -78°C y presiones máximas de 0,1 mmHg en su trabajo sobre catalizadores Pt/SiO₂.

La utilización de temperatura ambiente a 0°C y presiones bajas (<1mmHg) es el método más defendido por Anderson (45), que indica que éstas son las únicas condiciones correspondientes a una estequiometría definida $\text{H}_2:\text{Pt} = 1:2$, al tiempo que se está seguro de que a esta temperatura el fenómeno de "spillover" tiene muy poca importancia y el recubrimiento del gas adsorbido alcanza fácilmente la monocapa.

Las isothermas obtenidas utilizando estas condiciones experimentales - 0°C , $P_{\text{H}_2} < 1 \text{ mmHg}$ - sobre catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt/SiO₂ se dan en las Figuras 24 y 25. Cálculos de superficies metálicas, dispersiones y tamaños de partícula obtenidos se recogen en la Tabla VII.

El método no fué utilizable para los catalizadores Pt/zeolita Y debido a que la difusión del hidrógeno en la zeolita determina un proceso de adsorción muy lento.

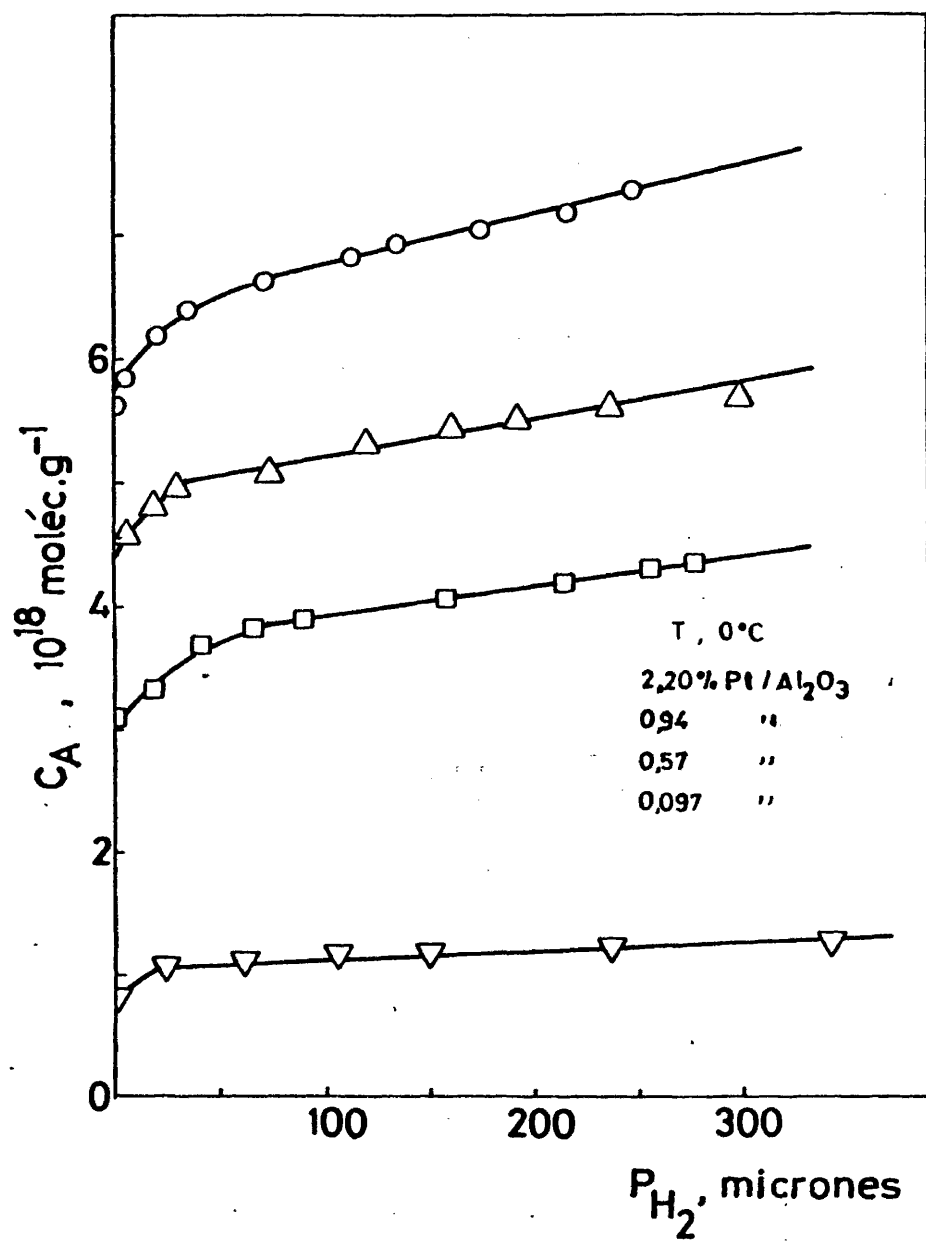


Fig. 24

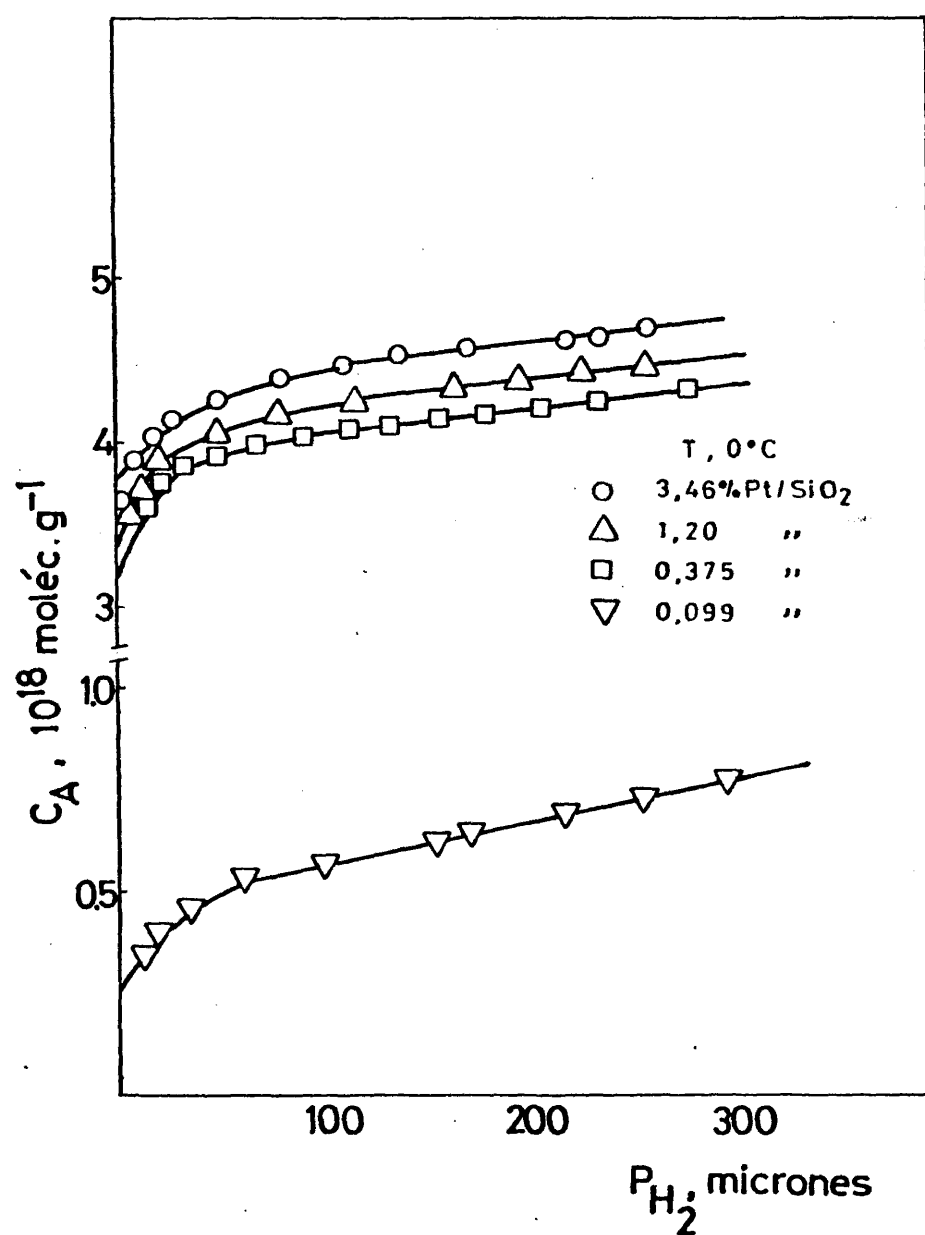


Fig.25

T A B L A VII

Determinación de dispersiones, superficies metálicas y tamaños de partícula por quimisorción de H_2 a $0^\circ C$ y presiones bajas ($P_H < 1$ mmHg) en catalizadores Pt/ Al_2O_3 y Pt/ SiO_2

xPt	$C_A, \text{moléc. g}^{-1} \text{cat}$	D	$S, m^2 g^{-1} Pt$	$S', m^2 g^{-1} \text{cat}$	d, Å
0,097 Pt/ Al_2O_3	$1,0010^{18}$	0,668	183,4	0,178	13
0,57 "	3,70	0,420	115,2	0,657	20
0,94 "	4,90	0,338	92,8	0,872	25
2,20 "	6,35	0,187	51,4	1,131	45
0,09 Pt/ SiO_2	$0,462 \cdot 10^{18}$	0,302	82,8	0,082	28
0,375 "	3,900	0,674	184,6	0,692	13
1,20 "	4,075	0,220	60,3	0,724	39
3,46 "	4,338	0,081	22,3	0,770	105

V.2.5. Quimisorción a 250°C

La quimisorción de hidrógeno a 250°C y presiones de 1-760 mmHg, utilizando la diferencia entre las isothermas sobre metal soportado y soporte como procedimiento de corrección, fué introducido como método para la medida de las superficies metálicas de catalizadores platino /sílice por Boreskov y - Karnauchov (7), en el año 1952. Posteriormente, procedimientos parecidos han sido preconizados por diversos investigadores, siendo a destacar los trabajos de Spenadel y Boudart (9) y Gruber (53). Este último justifica la selección de las condiciones experimentales empleadas - 250°C, $P_{H_2} = 250$ mmHg - sobre catalizadores pt/ γ -alúmina, por encontrarse en el medio de una amplia zona en la que la cantidad de hidrógeno quimisorbido correspondiente a la diferencia entre isothermas permanece constante y la asigna al establecimiento de la monocapa.

Isothermas a 250°C y presiones de hidrógeno máximas de 300 mmHg, obtenidas para los catalizadores de platino soportado, se dan en las Figuras 26 a 28. Los correspondientes valores calculados para las superficies metálicas, dispersiones y tamaños de partícula, considerando la adsorción neta sobre - platino a 250°C y 250 mmHg como correspondiente a la monocapa, se dan en la Tabla VIII.

V.2.6. Comparación de procedimientos.

De la extensa serie de experimentos realizados se desprende que los tres conjuntos de condiciones de presión y temperatura utilizados conducen a valores para la superficie metálica y tamaño de partícula similares (véase - también Tabla XIII). Las diferencias entre los métodos fluctúan alrededor de

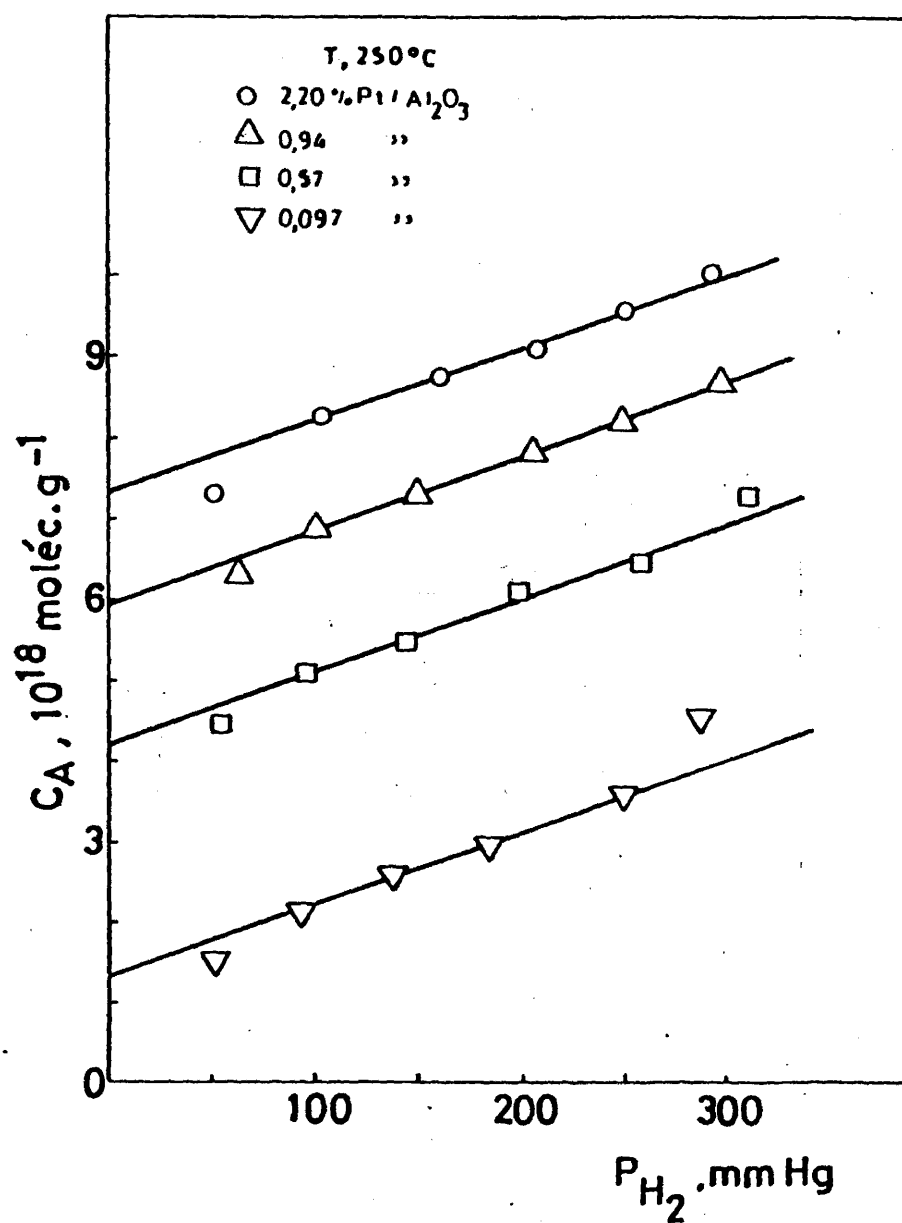


Fig. 26

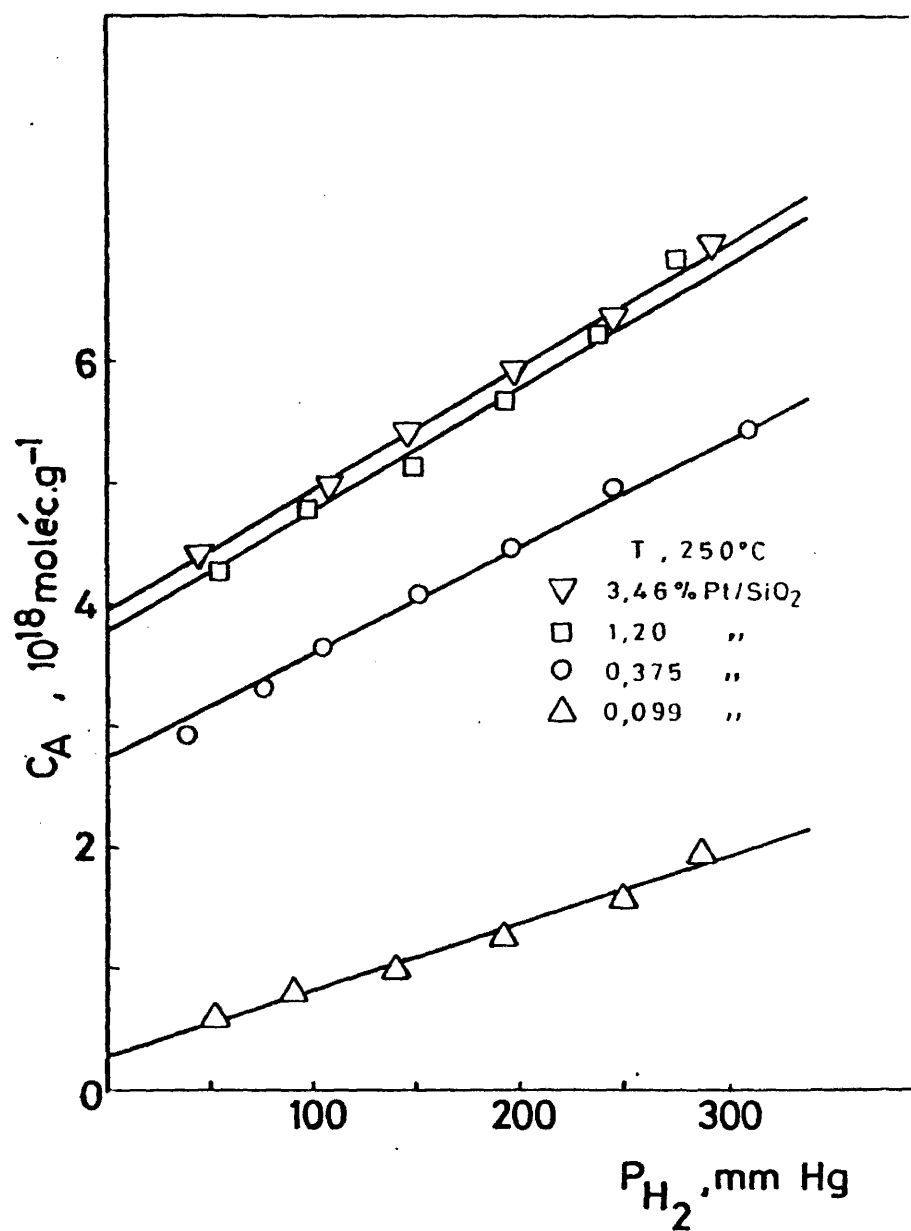


Fig. 27

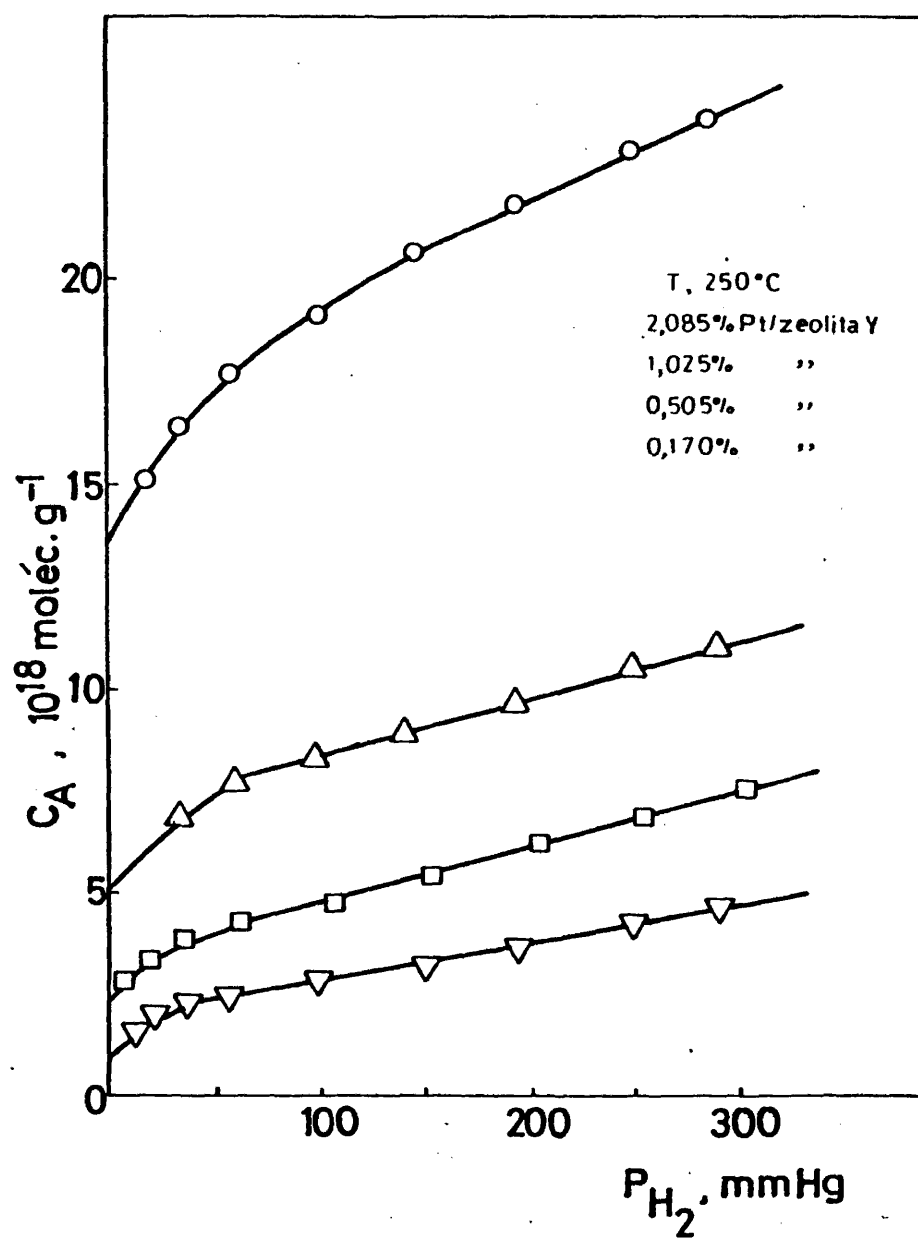


Fig. 28

Determinación de dispersiones, superficies metálicas y tamaños de partícula por quimisorción de H_2 a250°C y 250 mmHg en catalizadores Pt/ γ - Al_2O_3 , Pt/ SiO_2 y Pt/zeolita Y

% Pt	C_A , moléc/g cat	D	S , m ² /g Pt	S' , m ² /g cat	d, Å
0,097 Pt/ Al_2O_3	$1,15 \cdot 10^{18}$	0,775	212,4	0,206	11
0,57 "	4,10	0,466	128,3	0,731	18
0,94 "	5,85	0,401	110,4	1,038	21
2,20 "	7,20	0,211	58,1	1,278	40
0,099 Pt/ SiO_2	$0,428 \cdot 10^{18}$	0,280	76,7	0,076	30
0,375 "	3,85	0,665	182,2	0,683	13
1,20 "	5,23	0,282	77,4	0,928	30
3,46 "	4,93	0,092	25,3	0,875	92
0,170 Pt/zeolita	$1,95 \cdot 10^{18}$	0,743	203,6	0,346	11
0,505 "	4,50	0,577	158,2	0,799	15
1,025 "	8,25	0,521	142,9	1,465	16
2,085 "	20,80	0,646	177,1	3,692	13

un 10-15% con diferencias algo mayores para las muestras con contenidos en platino más bajos, o en aquellas que tienen tamaños de partícula más grandes, que admiten una menor cantidad de gas adsorbido. Si se considera, siguiendo el criterio de Anderson, el conjunto 0°C , $P_{\text{H}_2} < 1 \text{ mmHg}$, como las condiciones más apropiadas para la consecución de la monocapa, se observa una cierta tendencia a la obtención de superficies metálicas más altas, y por consiguiente, tamaños de partícula más pequeños, para los otros dos procedimientos. La explicación es sencilla cuando se opera a 0°C , 100-300 mmHg, debido a la medida de un exceso de hidrógeno ocasionado por una quimisorción molecular débil, - según se consideró anteriormente (apartado 2.2.); para las muestras Pt/alúmina se llega a una explicación similar (medida de hidrógeno quimisorbido en exceso), debido a la ligera parabolicidad de las isothermas obtenidas en estas condiciones sobre el soporte, que determinaría que las intersecciones a presión cero correspondieran a cantidades de hidrógeno quimisorbido superiores a la buscada. La medida de hidrógeno en exceso a temperaturas altas, 250°C , 250 mmHg, pudiera ser debido a que en estas condiciones se ve favorecido el fenómeno del "spillover".

No se ha encontrado ninguna razón del por qué de la diferencia encontrada entre los dos procedimientos para la obtención del tamaño de partícula del catalizador 0,17% Pt/zeolita Y, salvo que la cantidad de hidrógeno quimisorbido es pequeña y la pendiente de la isoterma grande, lo que puede determinar un fuerte error en la determinación de la intersección a $P_{\text{H}_2} = 0$. - Errores similares han sido encontrados por otros autores (63).

V.3. OTROS METODOS DE QUIMISORCIÓN SELECTIVA

V.3.1. Quimisorción de CO

La utilización de la quimisorción de CO para la determinación de su-

perfiles metálicas en catalizadores Pt/ Al_2O_3 , Pt/ SiO_2 y negro de platino es tá bastante extendida (28,45,85), después de los primeros trabajos de Mills et al. (10), Hugues et al. (14) y Gruber (53). Como ya se citó anteriormente, Farrauto (70) destaca su principal campo de aplicación en trabajos de origen industrial.

La problemática de la aplicación de la quimisorción de CO a la determinación de dispersiones metálicas radica en dos puntos principales:

a) La elevada adsorción de CO sobre el soporte ($2,8 \cdot 10^{18}$ moléc.g⁻¹ para γ - Al_2O_3 y $1 \cdot 10^{18}$ moléc.g⁻¹ para SiO_2 a temperatura ambiente y 100 mmHg (63)) lo que obliga prácticamente a la selección de presiones bajas y como consecuencia, temperaturas poco altas, para tener seguridad de que en esas condiciones la quimisorción de CO sobre el metal alcanza la monocapa.

b) La posibilidad de quimisorción de CO en una forma lineal (Pt-CO) o puenteada (Pt-CO-Pt). Este problema surgió a la luz tras el clásico trabajo de Einschens (81) que, a partir de diferentes bandas IR encontradas en espectros de CO sobre Pt soportado llega a la conclusión de que aproximada-mente un 15% del gas adsorbido aparece en la forma puenteada. El problema es importante pues el dominio de una u otra especie puede originar un cambio de la estequiometría de adsorción de 1 a 2. Por comparación con medidas de quimisorción se ha encontrado que la proporción relativa de las formas -lineal y puenteada cambia con el tamaño de partícula, dominando la forma -lineal para dispersiones de platino altas y en aleaciones, y la forma puenteada alcanza máximos relativos para tamaños de partícula por encima de los

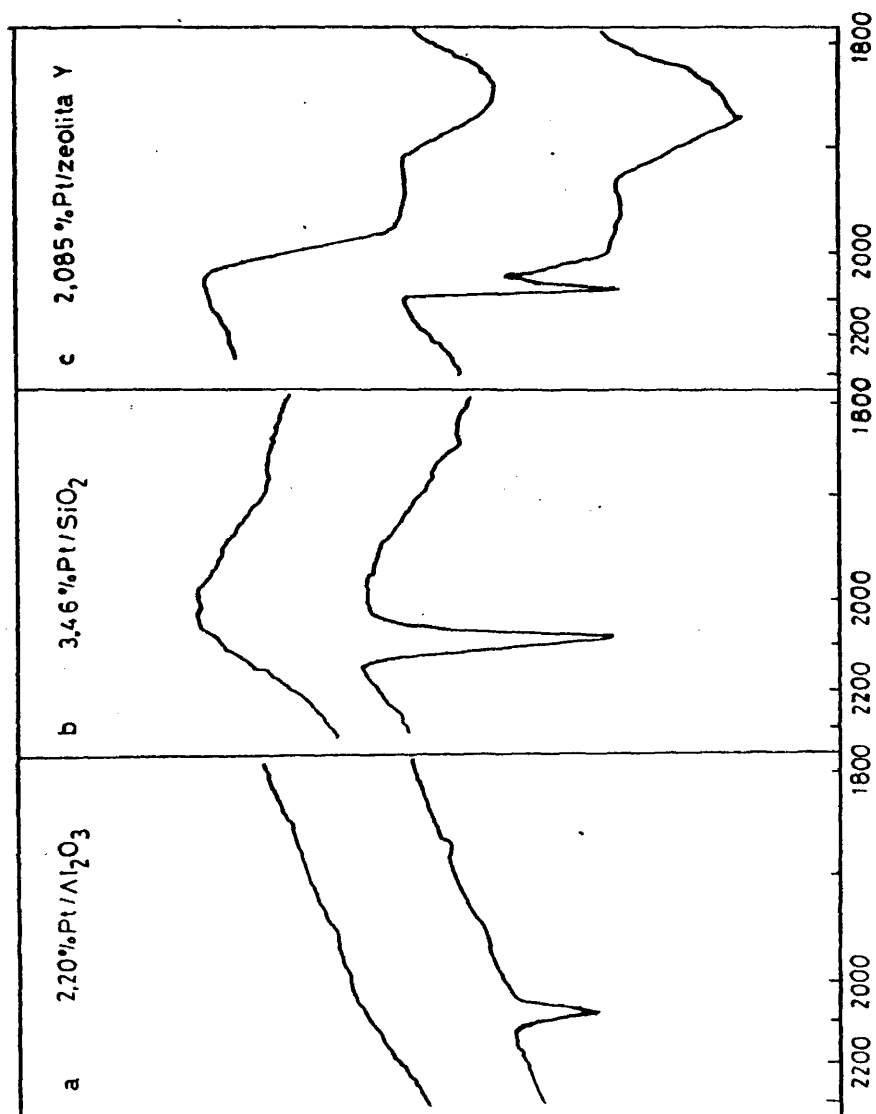
50 Å. Blayholder (86) no está de acuerdo con la existencia de esta especie química puenteada y Gruber (53) atribuye a impedimentos estéricos las distintas relaciones $\text{CO}_{\text{ad}} : \text{H}_{\text{ad}}$ encontradas para catalizadores con distinta dispersión. Actualmente, la coexistencia de ambas especies es generalmente admitida y Moss (28) de estudios de espectros IR y de datos de quimisorción de hidrógeno y CO, considera un 15% de CO quimisorbido en forma puenteada y utiliza la estequiometría $\text{CO} : \text{Pt}_g = 1:1,15$.

En la Figura 29 a, b, c, se muestran espectros IR obtenidos sobre - distintos catalizadores de platino soportado - a) 2,20% Pt/ Al_2O_3 ; b) 3,46% Pt/ SiO_2 ; c) 2,085% Pt/zeolita Y -. La curva 1 corresponde al espectro del sólido realizado a temperatura ambiente después de haber sido desgasificado durante una hora a 500°C, mientras que el espectro 2 fué realizado después de adsorber CO a temperatura ambiente. En todos los casos se ve claramente la aparición de una banda a 2070 cm^{-1} correspondiente al enlace lineal (81), y una banda muy pequeña a 1865 cm^{-1} asignada al enlace puenteado.

Isotermas de adsorción de CO sobre las tres series de catalizadores estudiados, realizadas a 25°C y presiones máximas de CO de 5 mmHg se recogen en las Figuras 30-32. En la Tabla IX se dan los resultados calculados para - las dispersiones, superficies metálicas y tamaños de cristal aceptando la estequiometría sugerida por Moss (28).

V.3.2. Quimisorción de oxígeno

El problema que siempre plantea el oxígeno es su extrema reactividad, con la formación fácil de óxidos no sólo a nivel superficial, sino por reac-



ν, cm^{-1}

Fig. 29

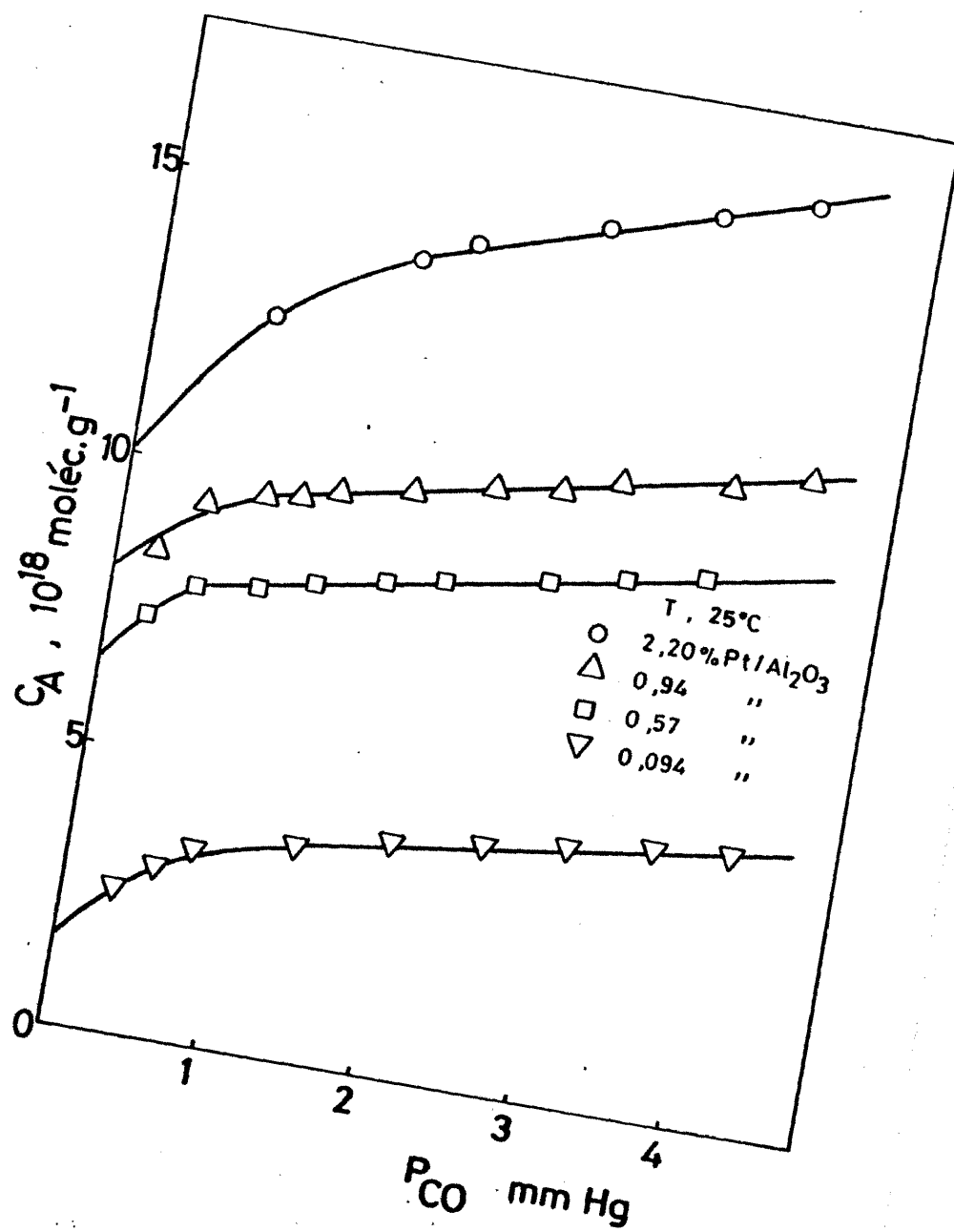


Fig. 30

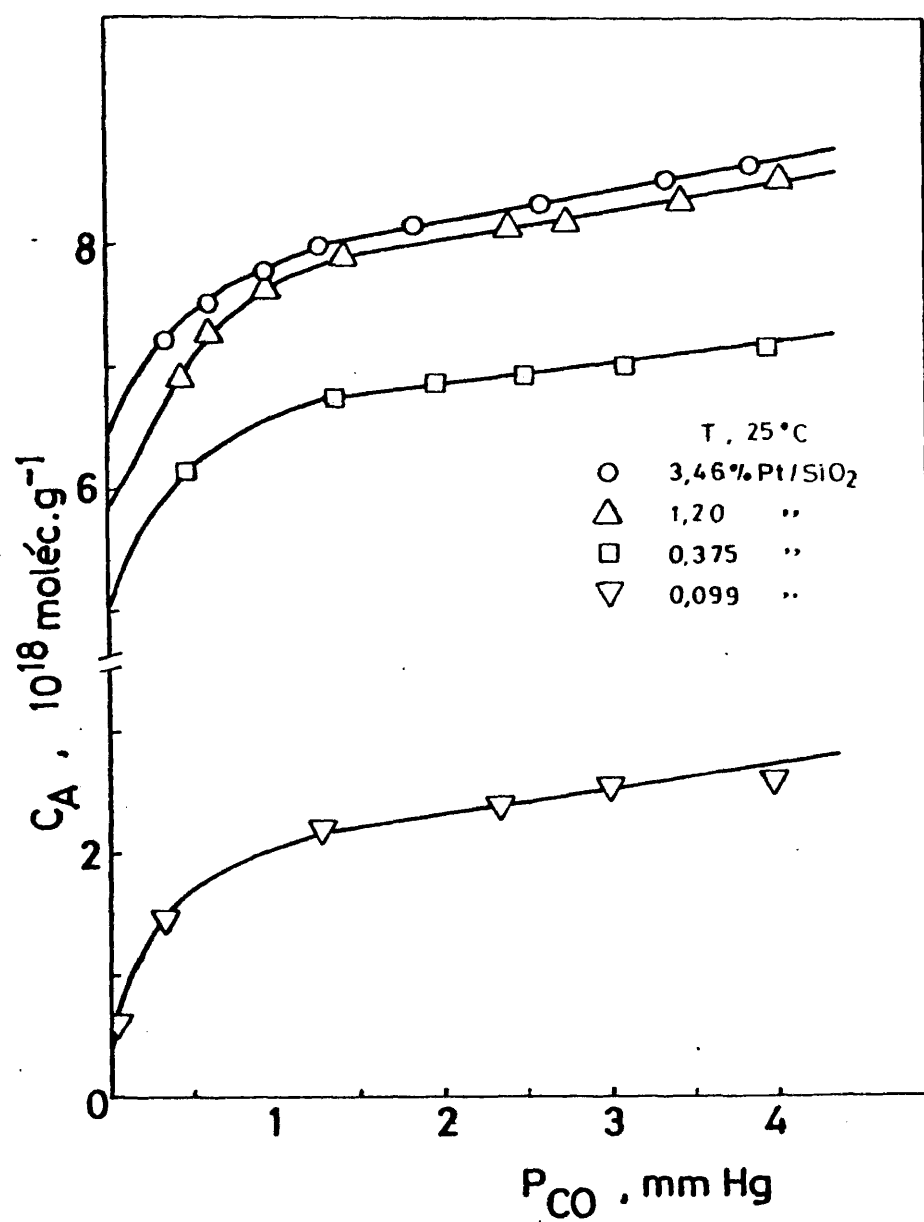


Fig. 31

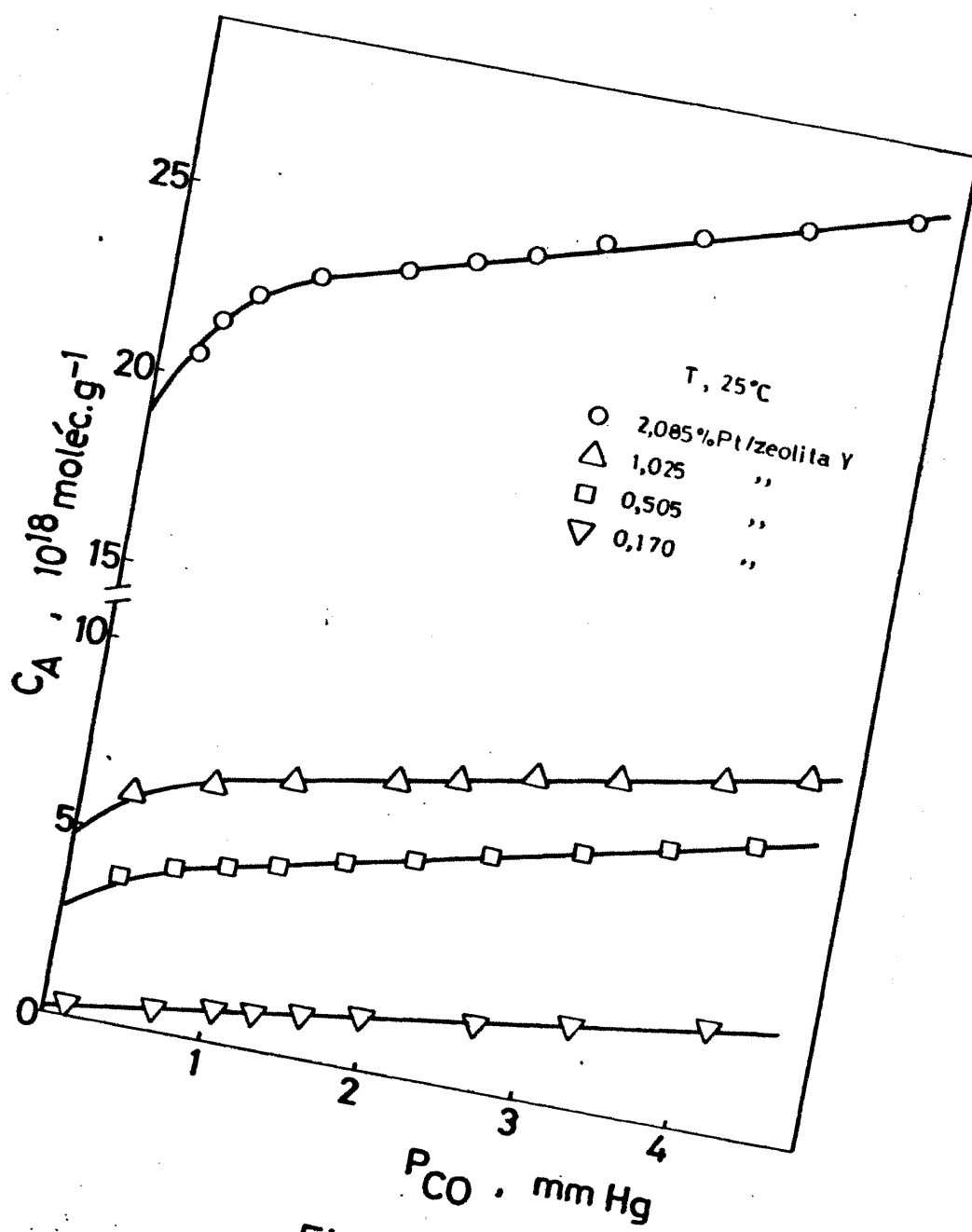


Fig. 32

Determinación de dispersiones, superficies metálicas y tamaños de partícula por quimisorción de CO a 25°C
y presiones 0-4 mmHg en catalizadores Pt/ Al_2O_3 , Pt/ SiO_2 y Pt/zeolita Y.

% Pt	C_A , molec g ⁻¹ cat	D	S , m ² g ⁻¹ Pt	S' , m ² g ⁻¹ cat	d Å
0,097 Pt/ Al_2O_3	$2,6 \cdot 10^{18}$	0,998	273,5	0,265	9
0,57 "	7,6	0,497	136,1	0,776	18
0,94 "	9,1	0,361	98,8	0,929	24
2,20 "	13,0	0,220	60,3	1,327	39
0,099 Pt/ SiO_2	$1,92 \cdot 10^{18}$	0,722	198,0	0,196	12
0,375 "	6,51	0,647	177,2	0,665	13
1,20 "	7,57	0,235	64,4	0,773	36
3,46 "	7,66	0,074	20,2	0,699	116
0,170 Pt/zeolita Y	$0,20 \cdot 10^{18}$	0,044	12,0	0,020	195
0,505 "	3,60	0,266	72,7	0,367	32
1,025 "	7,60	0,276	75,7	0,776	31
2,085 "	22,10	0,395	108,2	2,256	22

ción con la masa. Así, p.ej., el titanio se oxida formando multicapas de óxido a una temperatura tan baja como -196°C . La oxidación de la masa del platino con la formación de óxidos comienza, según Paryjczak et al. (87) a 250°C ; -- Weller y Montagna (88), encuentran una oxidación clara a 475°C con la formación de diversos óxidos, PtO , PtO_2 , Pt_3O_4 .

En todo caso, la utilización de este gas debe quedar reservado a una zona de temperaturas relativamente bajas. La posibilidad de una estequiometría variable para la quimisorción de oxígeno, ha sido sugerida por Müller (60) y por Wilson y Hall (68), por la comparación con la cantidad de hidrógeno quimisorbido y confirmado posteriormente por Moss (28). Sin embargo, estudios sobre negro de platino (9) indican una excelente concordancia entre las superficies obtenidas por quimisorción de oxígeno a 25°C , con la superficie BET determinada por la adsorción de kriptón a -78°C . Chon et al. (8) han aplicado también la quimisorción de oxígeno en el intervalo -78°C a 0°C a estudios sobre negro de platino con relativo éxito. Por el contrario Gruber - (53) obtiene resultados inconsistentes, utilizando la quimisorción de oxígeno a 350°C , $P_{\text{O}_2} = 150 \text{ mmHg}$ sobre catalizadores $\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Isotermas de adsorción de oxígeno a temperatura ambiente y presiones máximas de oxígeno de 300 mmHg , sobre las tres series de catalizadores investigados se dan en las Figuras 33-35. La cantidad correspondiente a la monocapa, utilizada en los cálculos de dispersiones, superficies y tamaños de partícula de platino, Tabla X, se determinó por extrapolación de la isoterma a presión cero, considerando una estequiometría de adsorción $\text{O}_2:\text{Pt}_s = 1:2$.

V.3.3. Valoraciones $\text{O}_2 - \text{H}_2$

El método de valoración $\text{O}_2\text{-H}_2$ para la determinación de dispersiones

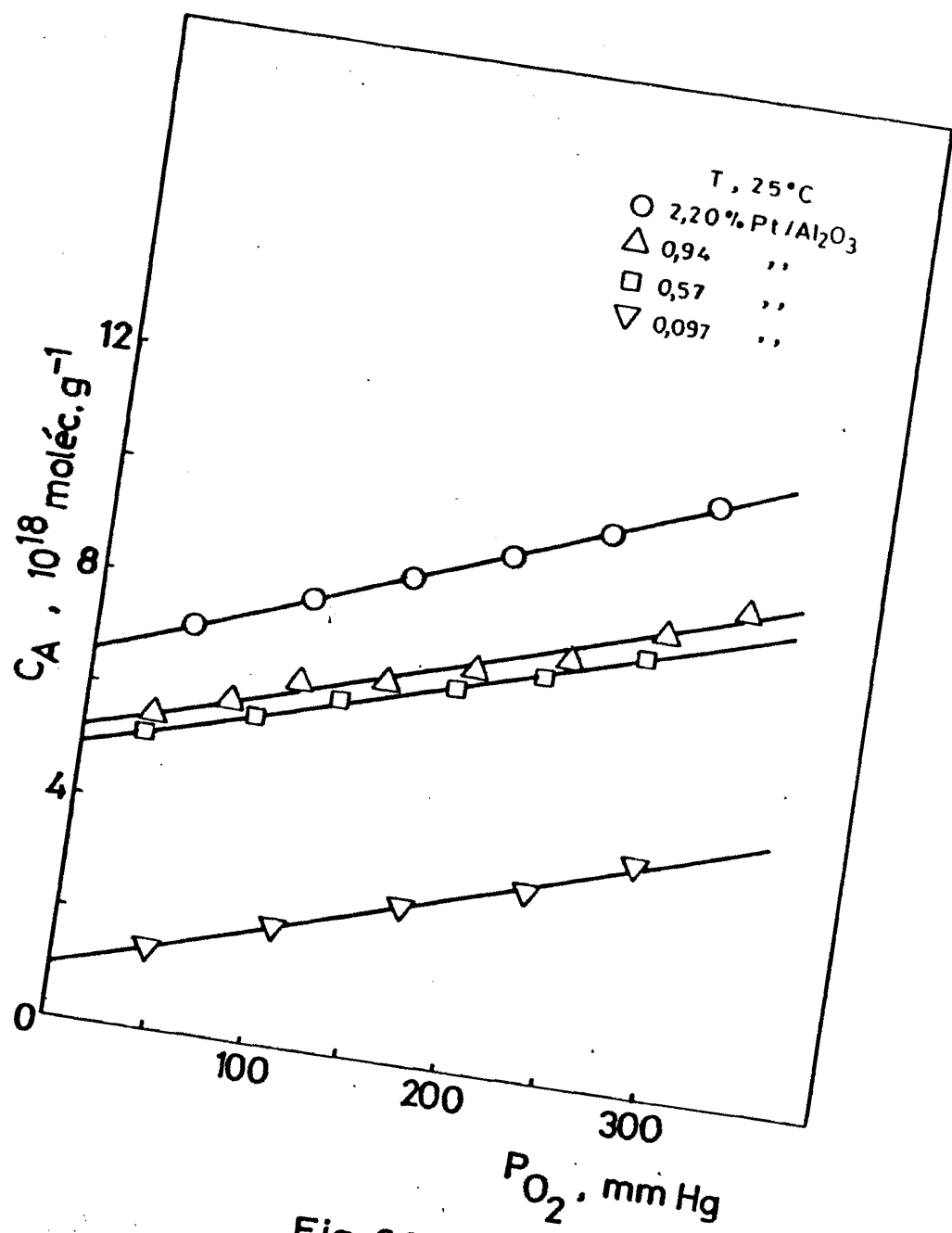


Fig. 33

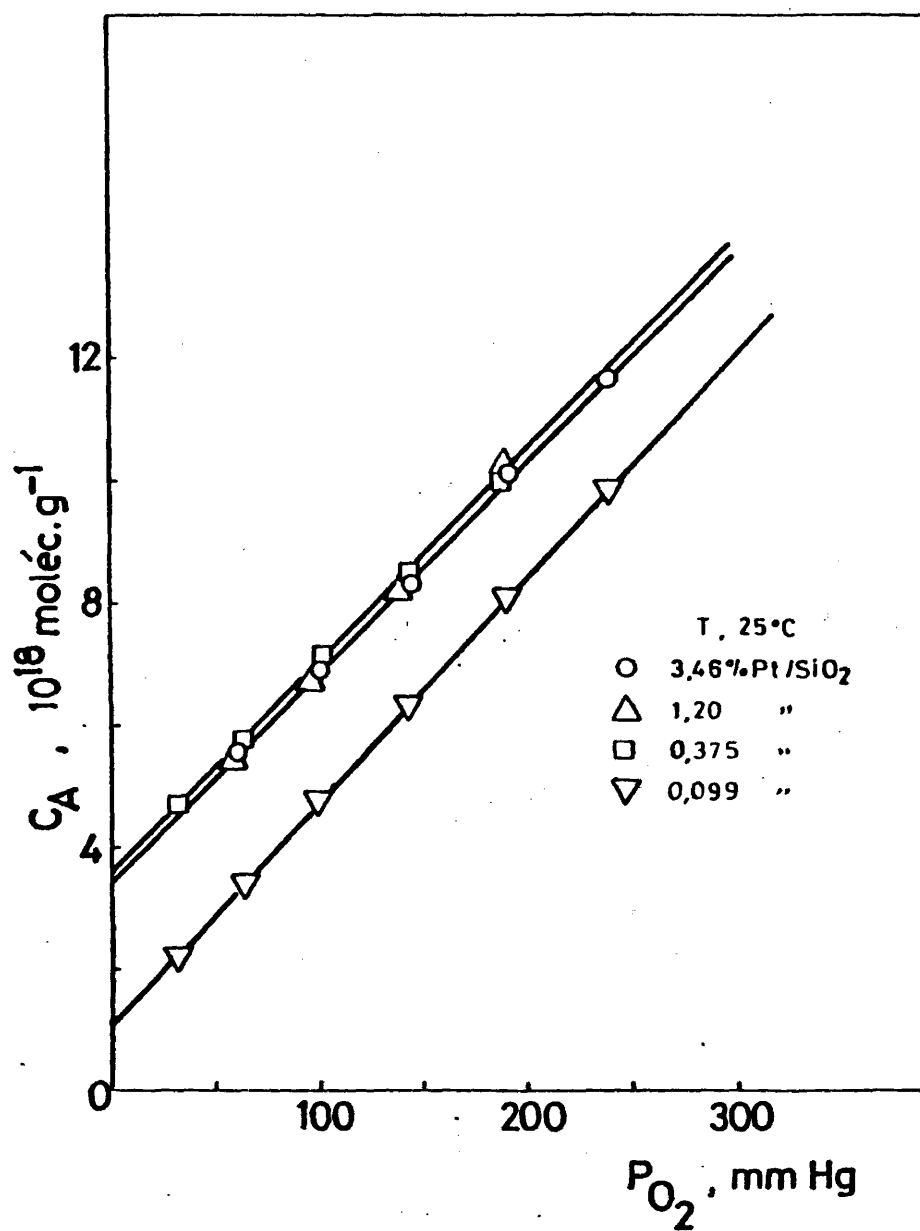


Fig. 34

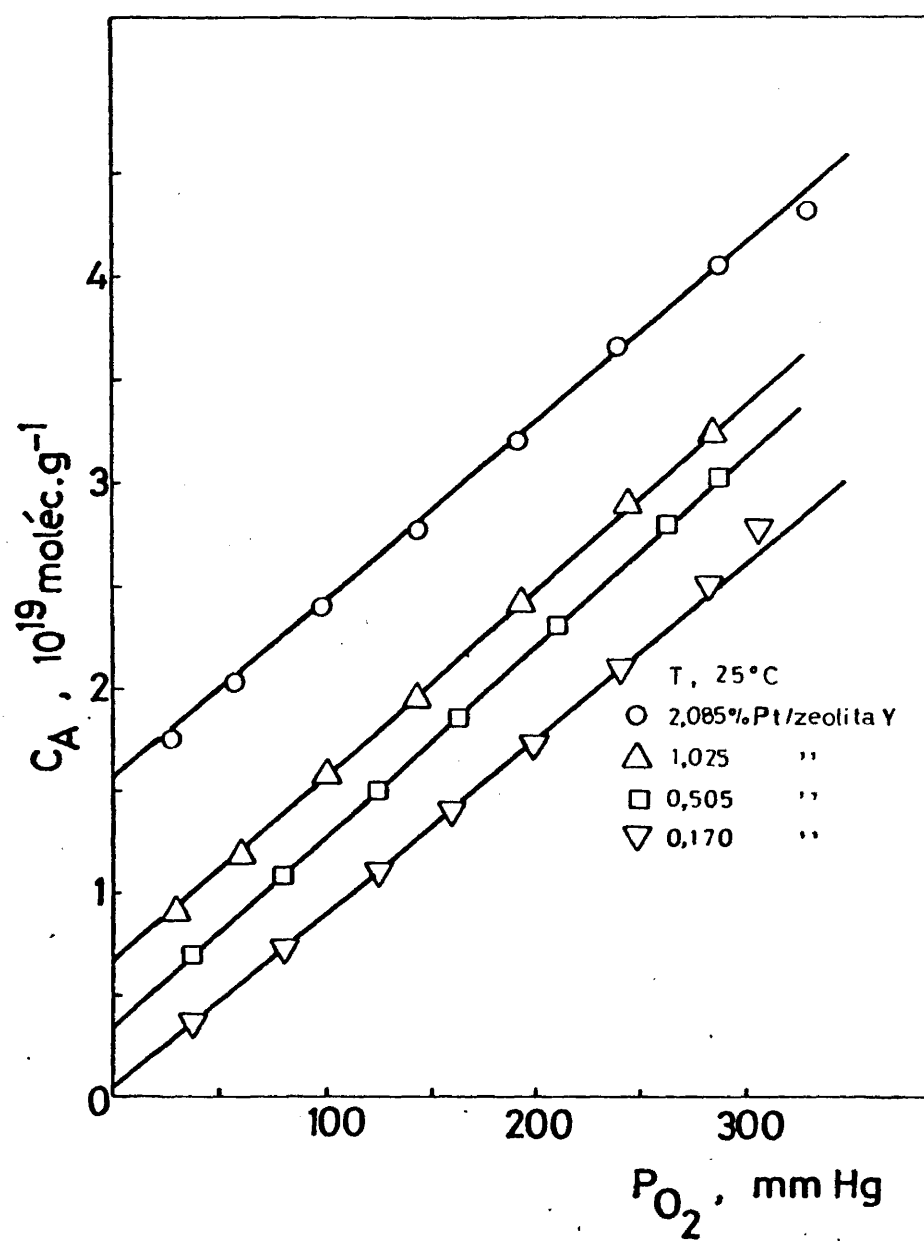


Fig. 35

T A B L A X

Determinación de dispersiones, superficies metálicas y tamaños de partícula por quimisorción de O_2 a $25^\circ C$

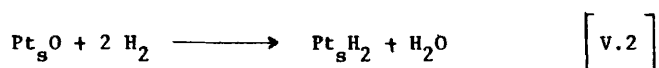
en catalizadores $Pt/\gamma-Al_2O_3$, Pt/SiO_2 y $Pt/zeolita Y$		C_A , moléc. g^{-1} cat.	D	S , $m^2 g^{-1}$ Pt	S' , $m^2 g^{-1}$ cat.	d , Å
Z Pt						
0,097 Pt/Al_2O_3		$0,98 \cdot 10^{18}$	0,654	179,3	0,174	13
0,57 "		5,00	0,568	155,7	0,887	15
0,94 "		5,20	0,358	98,8	0,929	24
2,20 "		6,60	0,195	53,3	1,173	44
0,099 Pt/SiO_2		$1,05 \cdot 10^{18}$	0,687	188,3	0,186	12
0,375 "		3,60	0,622	170,4	0,639	14
1,20 "		3,47	0,187	51,3	0,616	46
3,46 "		3,47	0,065	17,8	0,616	131
0,170 $Pt/zeolita Y$		0,40	0,152	41,8	0,071	56
0,505 "		3,30	0,423	116,0	0,586	20
1,025 "		6,80	0,430	117,8	1,207	20
2,085 "		16,30	0,506	138,8	2,894	17

metálicas, fué propuesto por Benson y Boudart (34) en 1965. El fundamento teórico del método está basado en una adsorción inicial de oxígeno sobre el metal y su reacción posterior con hidrógeno conforme a la ecuación:

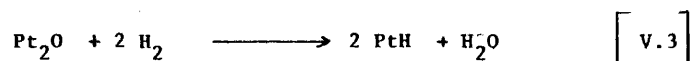


el agua formada siendo retenida por el soporte. La relación entre el hidrógeno en la valoración - oxígeno quimisorbido y por consiguiente H total - Pt_s es igual a 3, congratulándose los autores de disponer de un método con una sensibilidad tres veces superior al de la quimisorción directa.

Estudios posteriores sobre catalizadores Pt/alúmina y Pt/sílice, llevaron a Mears y Hansford (67) a proponer una estequiometría diferente:



en la que la relación $\text{H}_2:\text{O}_2$ (o $\text{H}:\text{Pt}_s$) es 4. Esta divergencia ha sido discutida en una serie de trabajos, utilizando métodos calorimétricos (89), dinámicos (14) y estáticos (volumétricos (68) y gravimétricos (90)). Aunque en la presentación teórica del problema los distintos investigadores están más de acuerdo con la estequiometría propuesta por Boudart, los resultados experimentales varían entre las dos estequiometrías propuestas. Una explicación alternativa a la relación $\text{H}_2:\text{O}_2$ encontrada por Mears y Hansford es la posibilidad de que la reacción superficial fuese:



Wilson y Hall (68) toman una posición ecléctica indicando que la estequiome-

tría de la reacción puede variar con el tamaño del cristal metálico. Últimamente, la utilización del método de valoración de Boudart está en franco resceso, siendo la opinión de Anderson (45) y de Farrauto (70) que el oxígeno es siempre un factor perturbador decantándose por el método de quimisorción directa de hidrógeno. Scholten (62) llega a atacar también las conclusiones de Boudart sobre la mejora en la sensibilidad del método comentando que un resultado similar se puede obtener multiplicando por tres el peso de muestra utilizado.

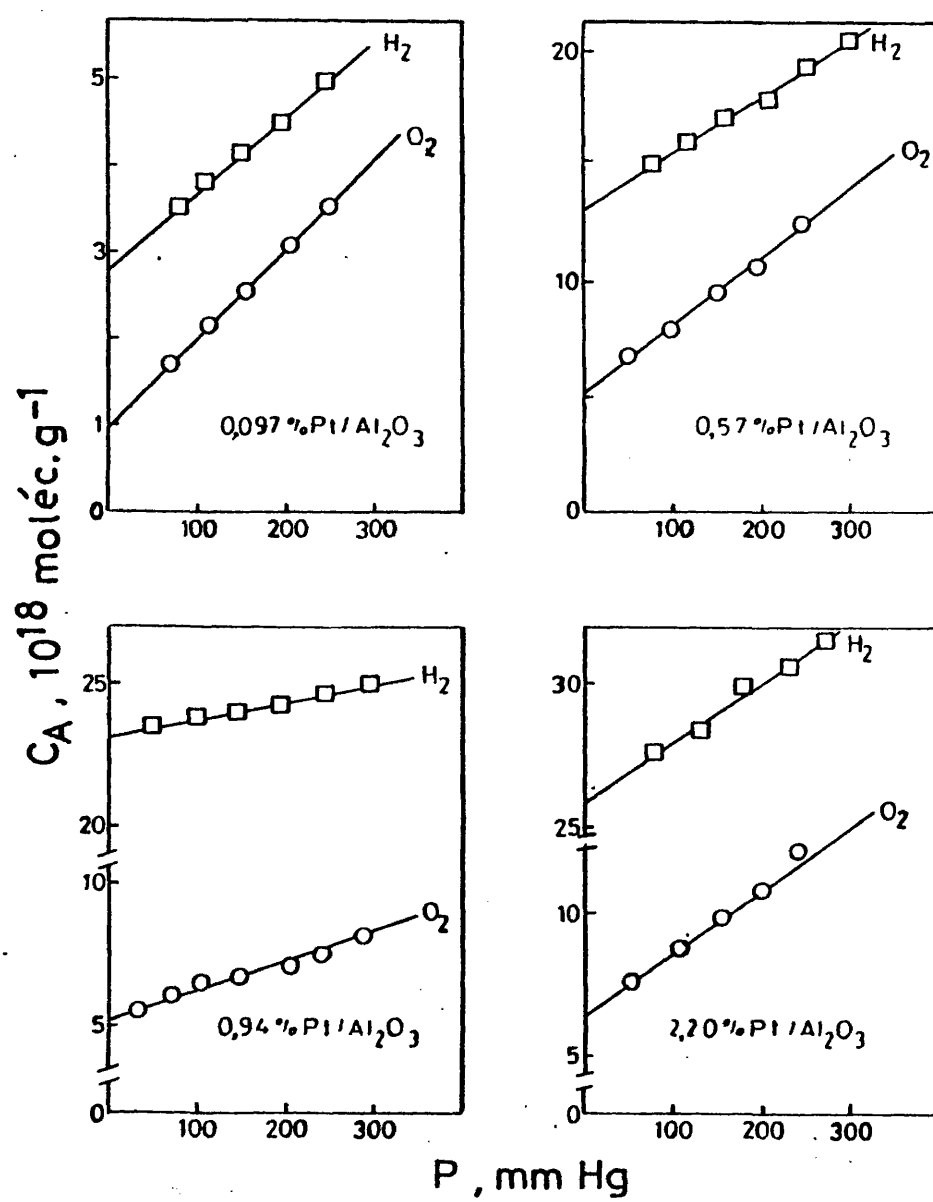
En las Figuras 36-38 se representan las valoraciones realizadas a temperatura ambiente sobre los distintos catalizadores $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt/SiO_2 y $\text{Pt}/\text{zeolita Y}$, respectivamente. Las estequiometrías H_2 total val.: O_2 quím' encontradas varían entre 2,63 y 4,44 para los catalizadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2,35 y 3,86 para catalizadores Pt/SiO_2 ; y 3,00-3,39 para los catalizadores $\text{Pt}/\text{zeolita Y}$; el conjunto de los resultados se resume en la Tabla XI. En la misma Tabla, columna 5, se dan los valores del tamaño de partícula obtenidos a partir de la cantidad total de hidrógeno gastado en la valoración aceptando la estequiometría de Benson y Boudart (34).

V.4. METODOS FISICOS

V.4.1. Microscopía electrónica

Se obtuvieron varias microfotografías con aumentos entre $100\text{-}300.10^3$ para cada muestra. El conteo se realizó normalmente sobre conjuntos de 300-1000 partículas. En las Figuras 39-41 se muestran algunas de las microfotografías obtenidas. Las Figuras 39 y 40 corresponden respectivamente a muestras de 2,20% $\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y 3,46% Pt/SiO_2 y fueron realizadas como se citó en III.2.





Fi . 36

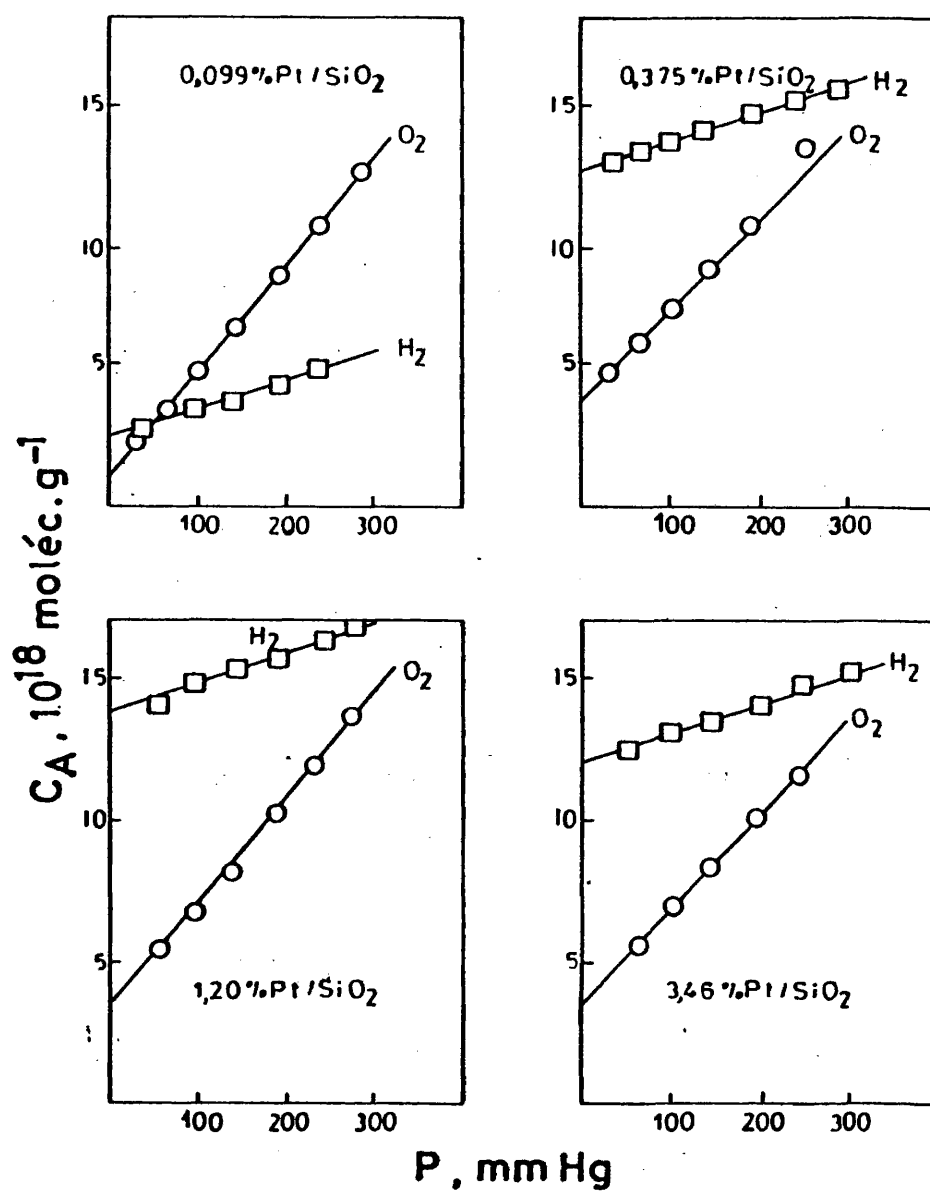
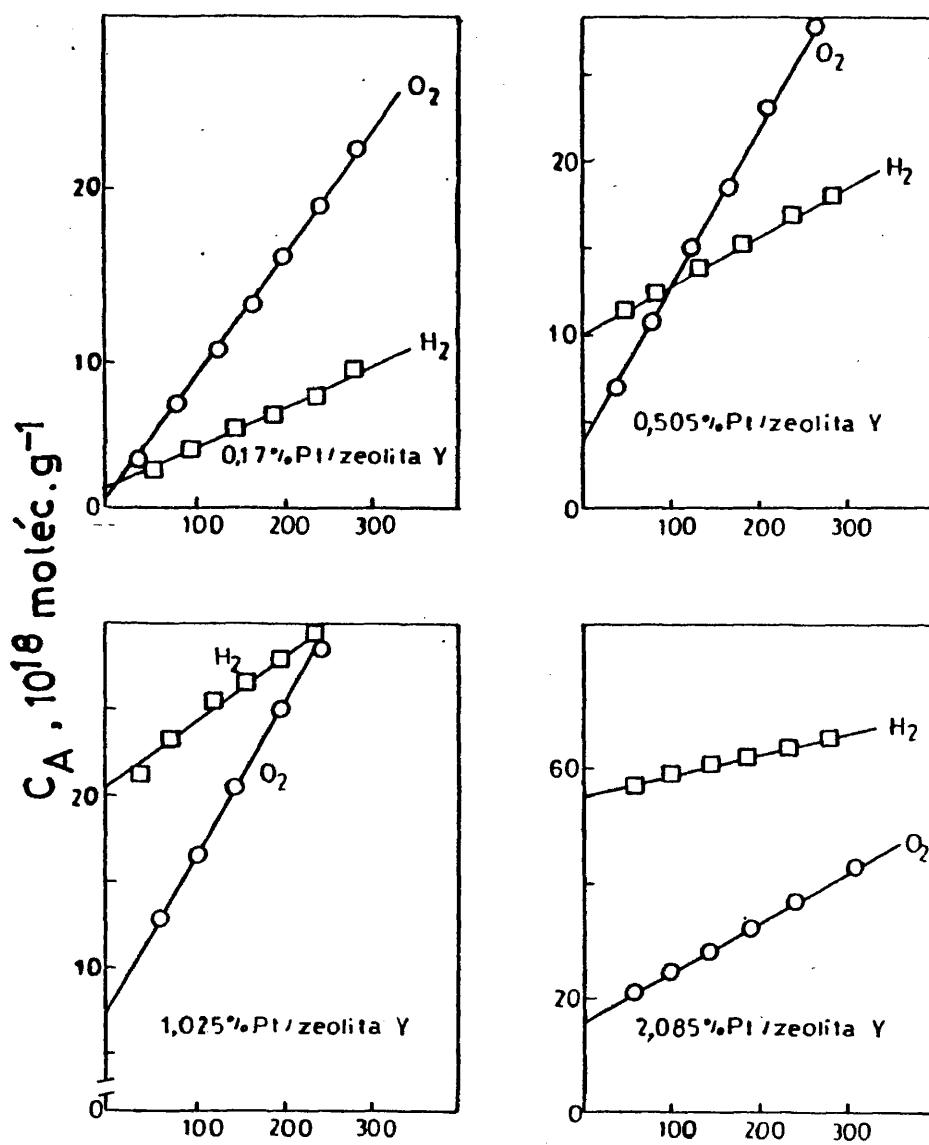


Fig. 37



P, mmHg
Fig. 38

T A B L A XI

Determinación de tamaños de cristal metálico en catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/SiO₂ y Pt/zeolita Y por el método de valoraciones O₂-H₂

% Pt	CO ₂ molec. g ⁻¹	CH ₂ val molec. g ⁻¹	H ₂ val O ₂	d*
0,097 Pt/Al ₂ O ₃	0,98.10 ¹⁸	2,88.10 ¹⁸	2,94	14
0,57 "	5,00	13,3	2,63	17
0,94 "	5,20	23,1	4,44	16
2,20 "	6,60	25,8	3,91	34
0,099 Pt/SiO ₂	1,025.10 ¹⁸	2,47.10 ¹⁸	2,35	16
0,375 "	3,60	12,75	3,54	12
1,20 "	3,47	13,40	3,86	35
3,46 "	3,47	12,95	3,73	105
0,170 Pt/zeolita Y	0,40	1,20	3,00	56
0,505 "	3,30	10,0	3,03	20
1,025 "	6,80	20,6	3,03	20
2,085 "	16,3	55,3	3,39	15

d*

d*



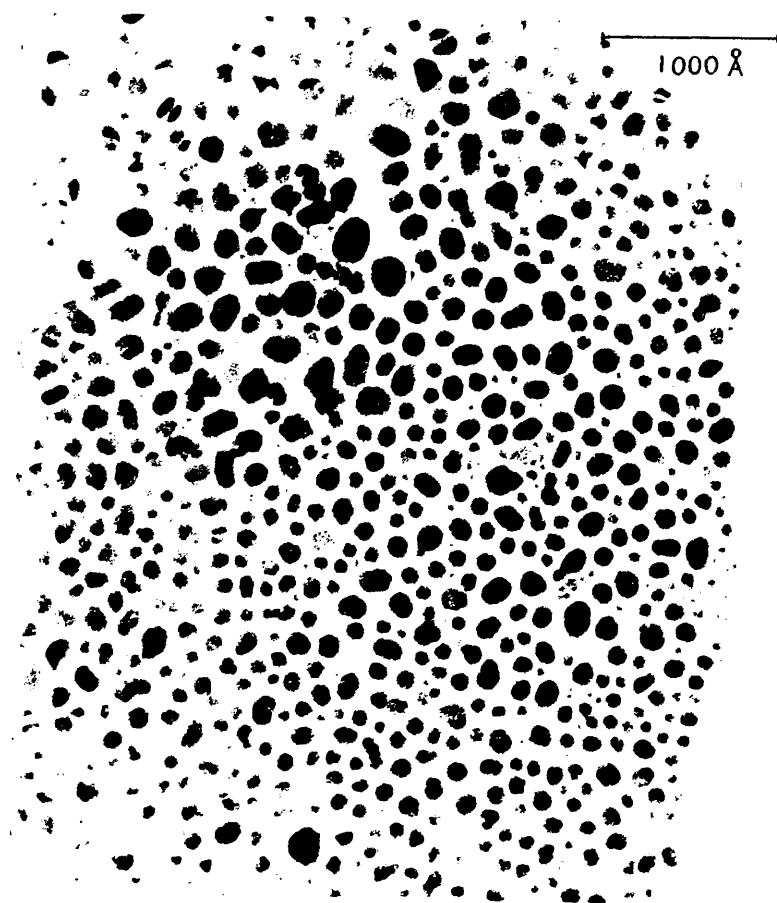
2, 20% Pt / γ -Al₂O₃

Fig. 39



3,46%Pt / SiO₂

Fig.40



0,17 %Pt/zeolita Y

Fig .41

utilizando el procedimiento de réplica extractiva. La microfotografía de la Figura 41 - 0,17% Pt/zeolita Y - se realizó utilizando la técnica de corte con ultramicrotomo.

En las Figuras 42, 42 y 44 se han representado en forma de histogramas porcentuales los resultados obtenidos para el conjunto de catalizadores de platino soportado. Los diámetros medios calculados a través de las definiciones:

$$d_1 = \frac{\sum Ni \cdot di}{\sum Ni} ; d_{sv} = \frac{\sum Ni \cdot di^3}{\sum Ni \cdot di^2} \text{ y } d_v = \frac{\sum Ni \cdot di^4}{\sum Ni \cdot di^3}$$

se recogen en la Tabla XII, columnas 2 a 4.

V.4.2. Difracción de rayos X (WAXS)

Esta técnica solamente se pudo utilizar razonablemente sobre muestras con 0,94 - 2,20% Pt/ γ -Al₂O₃ y 3,46% Pt/SiO₂, pues el resto de los catalizadores tienen un tamaño de cristal muy pequeño y/o muy bajo contenido en metal, que hace que la intensidad de la línea de dispersión sea mínima.

Todas las medidas se realizaron sobre la banda correspondiente al plano (111) del platino, que presenta la máxima intensidad en el difractograma de la Figura 45 a, correspondiente a la muestra 2,20% Pt/ γ -Al₂O₃. Las medidas sobre el plano (311), recomendada por algunos autores (45), no fueron posibles debido a su baja intensidad. Cuando se utilizó sílice como soporte no se obtiene solapamiento alguno, el difractograma es muy limpio y se pueden realizar las medidas con la mayor facilidad.

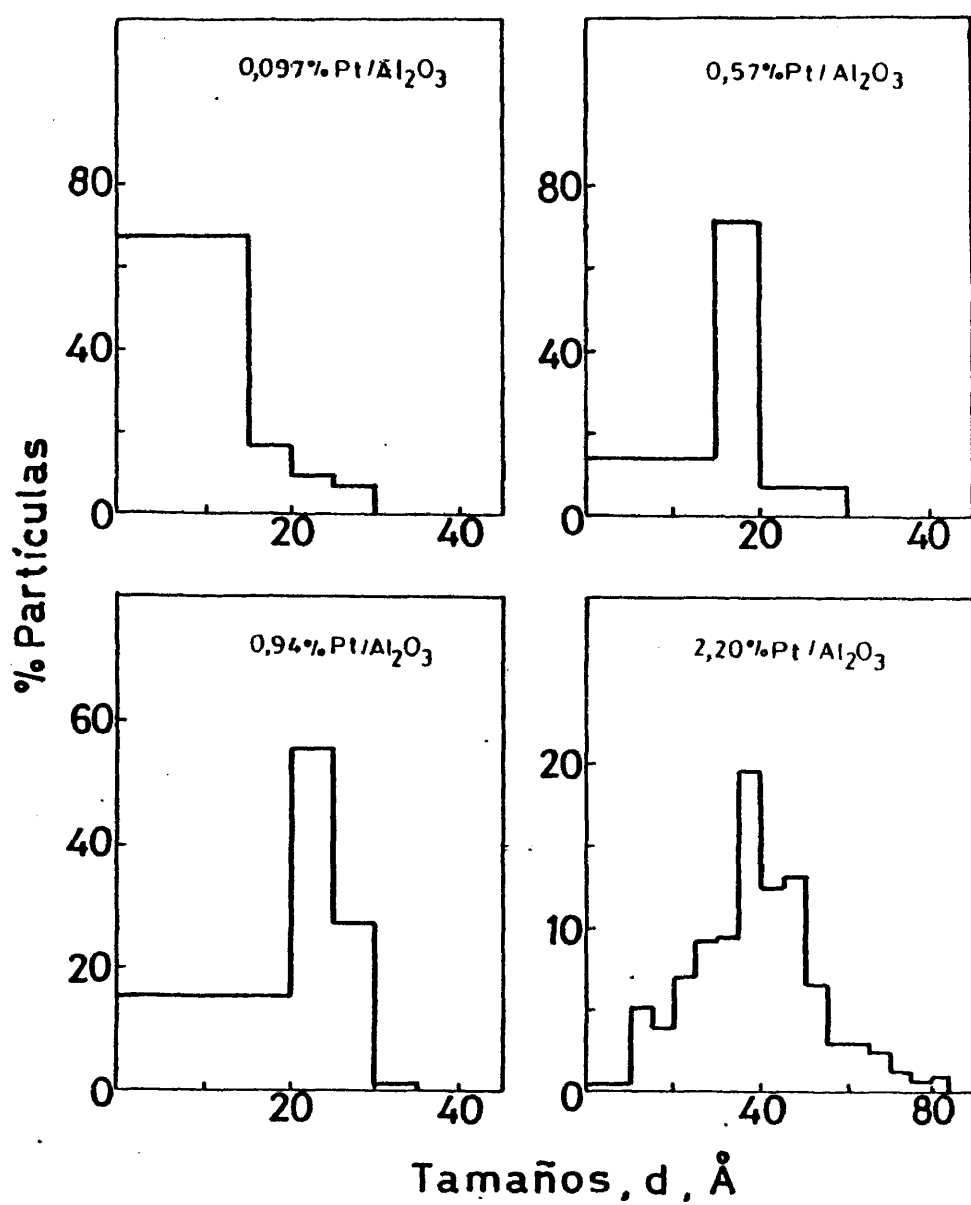


Fig.42

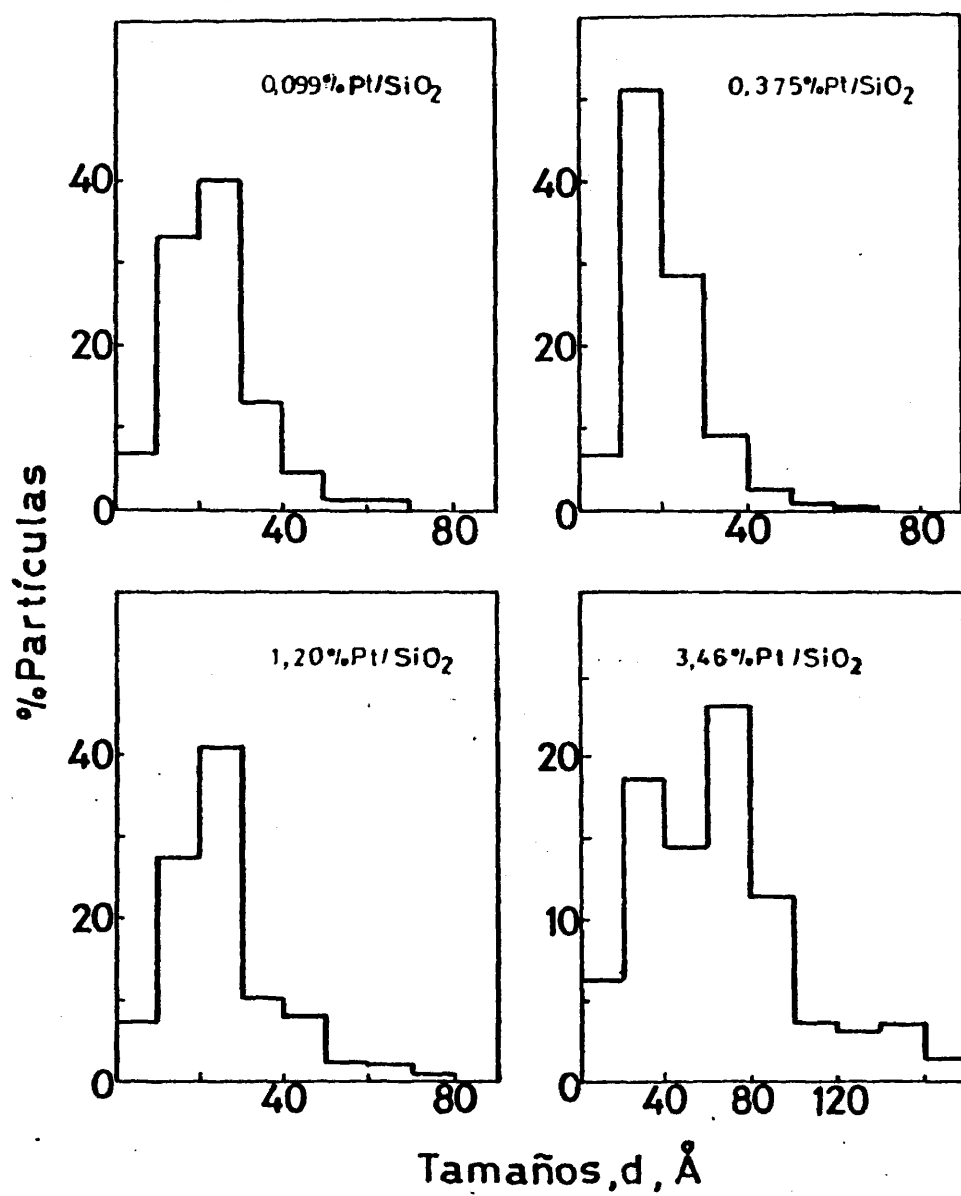


Fig. 43

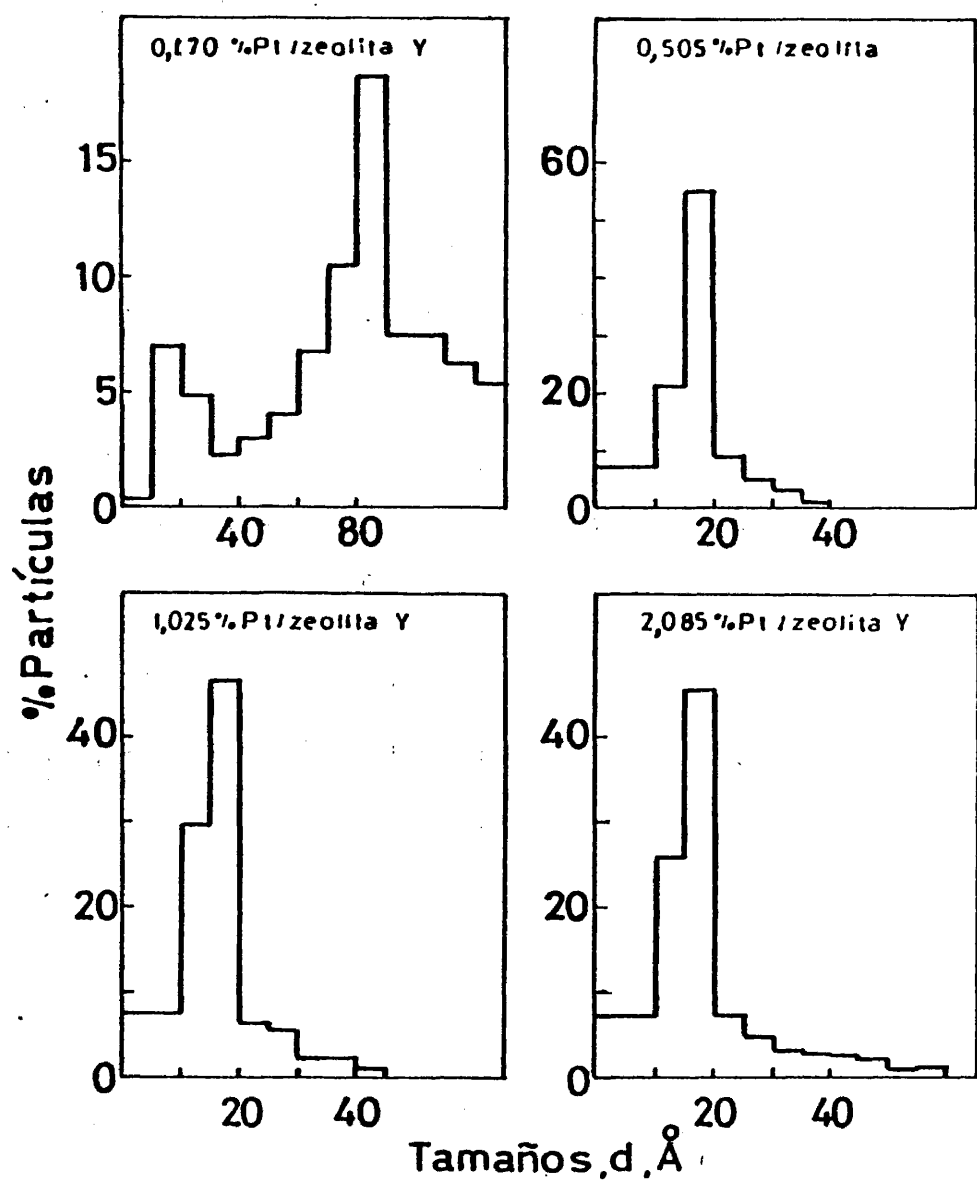


Fig.44

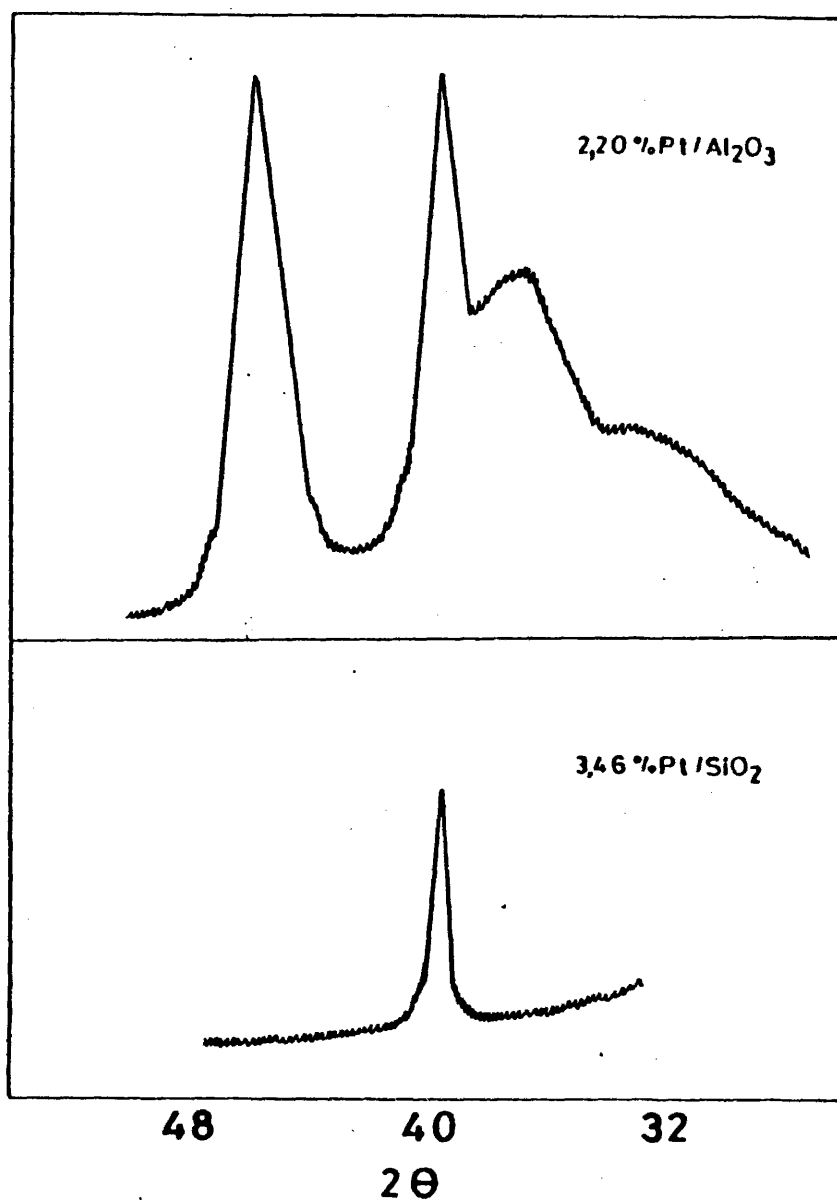


Fig. 45

Tamaños de partícula de catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/SiO₂ y Pt/zeolita Y determinados por métodos físicos

% Pt	MICROSCOPIA ELECTRONICA				DIFRACCION DE RAYOS X		
	$d_e = \frac{\sum Ni \cdot di}{(A) \cdot \sum Ni}$	$d_s = \frac{\sum Ni \cdot di^3}{(A) \cdot \sum Ni \cdot di^2}$	$d_v = \frac{\sum Ni \cdot di^4}{\sum Ni \cdot di^3}$		$d_{1/2}$	d_1	\bar{d}
0,007 Pt/Al ₂ O ₃	16	19	20		-	-	-
0,57 "	19	20	21		-	-	-
0,94 "	23	24	25		34	39	35
2,20 "	40	52	58		65	58	52
0,099 Pt/SiO ₂	25	38	48		-	-	-
0,375 "	21	31	37		-	-	-
1,20 "	26	37	46		-	-	-
3,46 "	58	90	109		110	127	113
0,170 Pt/zeolita Y	90	124	136		-	-	-
0,505 "	18	26	33		-	-	-
1,025 "	17	20	22		-	-	-
2,085 "	17	22	26		-	-	-

Los resultados obtenidos para los diámetros de partícula determinados a partir de la medida de la anchura a mitad de altura ($d_{1/2}$) o por la integral del área del pico/altura (d_i), se dan en la Tabla XII, columnas 5 y 6. En la columna 7 de la misma Tabla, se recogen los valores calculados para el diámetro superficie/volumen, \bar{d} , a partir de la expresión, $\frac{d_i}{\bar{d}} = 1,125 (25)$.

V.5. DISCUSION

Un cuadro resumen de los tamaños de partícula metálica de catalizadores de platino soportado obtenidos por aplicación de los diferentes métodos utilizados en este trabajo se recoge en la Tabla XIII.

Aunque la quimisorción de hidrógeno ya se discutió extensamente en el apartado V.2 y se indicó, en principio, una cierta preferencia por los resultados obtenidos a 0°C y a presiones bajas, se han recogido también los resultados correspondientes a los otros dos conjuntos de condiciones experimentales estudiadas, por ser recomendadas por numerosos autores. De hecho, los resultados de la primera columna corresponden aproximadamente al método estándar ASTM en elaboración y por otra parte, la diferencia entre los tres procedimientos sugeridos para la determinación de la monocapa por quimisorción de hidrógeno es muy pequeña.

Resultados muy parecidos a los obtenidos por quimisorción de hidrógeno, se han conseguido a partir de la quimisorción de CO - columna 5, Tabla - XIII - para los catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt/SiO₂, utilizando, como ya se consiguió, la estequiometría de adsorción CO:Pt_s = 1:1,15. Sin embargo, los tama

Tamaños de cristal metálico en catalizadores Pt/ Al₂O₃, Pt/SiO₂ y Pt/zeolita y determinados por diferentes métodos físicos y de quimisorción selectiva

Z Pt	Diámetros, Å									
	Quimisorción de hidrógeno					Quim O ₂		Quim.CO		XRD
	-0°C 100-300 mmHg	0°C 1 mmHg	0°C 250mmHg	0°C 100-300 mmHg	25°C 100-300 mmHg	25°C 100-300 mmHg	25°C 1-4 mmHg	25°C 100-300 mmHg	25°C 100-300 mmHg	
0,097 Pt/Al ₂ O ₃	12	13	11	13	13	9	14	19	-	-
0,57 "	17	20	18	15	17	17	17	20	-	-
0,94 "	23	25	21	24	24	24	16	24	35	35
2,20 "	44	45	40	44	39	34	52	52	52	52
0,099 Pt/SiO ₂	25	28	30	12	12	12	16	38	-	-
0,375 "	11	13	13	14	13	13	12	31	-	-
1,20 "	32	39	30	46	36	35	39	39	-	-
3,46 "	94	105	92	131	116	105	90	113	113	113
0,170 Pt/zeolita Y	112	-	11	56	195	56	123	-	-	-
0,505 "	17	-	15	20	32	20	26	-	-	-
1,025 "	18	-	16	20	31	20	20	20	-	-
2,085 "	11	-	13	17	22	15	22	22	-	-

ños obtenidos por quimisorción de CO para catalizadores Pt/zeolita Y, son muy superiores a los determinados por otros métodos. Gallezot y colaboradores (46), empleando la técnica de SAXS, han demostrado que dependiendo de la temperatura de tratamiento del catalizador en oxígeno, los microcristales de platino quedan localizados en distintas posiciones en la estructura de la zeolita. Así, si el tratamiento en oxígeno se realiza a 300°C, la mayor parte de los cristales que dan en las supercavidades de la zeolita, mientras que si el tratamiento se rea liza a 600°C, los cristales de platino migran casi en su totalidad a la unidad sodalita. El diámetro de entrada a la unidad sodalita, 2,2 Å, es comparable al de la molécula de CO, y al existir microcristales en dicha unidad, no es posible la penetración de esta molécula, lo que trae como resultado menores cantidades de CO quimisorbido y por consiguiente, unos mayores tamaños de cristal.

La quimisorción de oxígeno a temperatura ambiente, dió resultados bas tante concordantes con los obtenidos por otros métodos, incluso mejores que los presumiblemente esperados para este gas. Es evidente que no hay una oxidación másica del platino en presencia de oxígeno a temperatura ambiente y que a par tir de esta adsorción se pueden conseguir resultados razonables, aún teniendo en cuenta la posibilidad de la variación en la estequiometría de adsorción, - dependiendo del tamaño de cristal, sugerida por algunos autores (68). Para la serie Pt/zeolita Y hay una tendencia a obtener tamaños de partícula más altos que los obtenidos por quimisorción de hidrógeno, correspondientes a dispersiones metálicas más bajas, probablemente por impedimentos de tipo estérico simi lares a los discutidos para el CO en el párrafo anterior.

El método de valoración $O_2 - H_2$, como ya se indicó en su momento (apar tado V.3.3.) dió estequiometrías variables para los catalizadores estudiados.

Unicamente para la serie de muestras Pt/zeolita Y, la variación fué relativamente pequeña (3,00 - 3,39) en excelente acuerdo con resultados obtenidos para el mismo sistema por Rockova (71). Sólomente para esta serie se han conseguido resultados concordantes con los obtenidos por los otros métodos, habiendo sido calculados los tamaños de cristal a partir de la cantidad total de hidrógeno gastado en la valoración, según se indicó en V.3.3.

La microscopía electrónica de transmisión dió resultados muy similares a los obtenidos de la quimisorción de hidrógeno sobre las muestras Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt/zeolita Y. Para las muestras Pt/SiO₂ con contenidos en metal bajos dió resultados más altos, sin que se pueda encontrar otra explicación mas que la serie de conteo se hubiera realizado sobre muestras no demasiado representativas.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X utilizando el método convencional de anchura de banda a mitad de pico dan valores para el tamaño francamente más altos que los obtenidos a partir de otros métodos. Sin embargo, cuando se utiliza la corrección de efecto de forma sugerida por Smith (25), dividiendo por el factor 1,125, los diámetros \bar{d}_{gv} calculados - Tabla XIII, última columna aunque ligeramente superiores son comparables a los obtenidos por TEM y quimisorción. Evidentemente, para tamaños de partículas >50 Å, el método de difracción debe ser tenido en cuenta debido a su sencillez.

Los tamaños de partícula obtenidos en las distintas series de catalizadores son los esperados de acuerdo al método de preparación seguido. En los catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ se consiguieron dispersiones metálicas relativa

mente altas. Así, p.ej., el catalizador con 0,94% Pt, presenta un tamaño medio de partícula de unos 25 Å (por quimisorción de H_2 a 0°C), más pequeño que los buenos catalizadores comerciales. La ligera variación en el tamaño frente al contenido metálico - un factor de 3 para una variación en un factor de 22 de este último - está de acuerdo con las conclusiones de Moss (56) acerca de que para este tipo de catalizadores, la dispersión metálica depende mucho menos de las proporciones relativas metal/soposte, que del método seguido en la preparación.

Los tamaños encontrados para los catalizadores Pt/SiO₂, son bastante superiores a los determinados para los catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ de contenido metálico parecido, como era de esperar de la menor interacción metal/soposte. (Como se sabe, para obtener catalizadores Pt/SiO₂ con dispersiones metálicas más altas conviene partir de una adsorción en disolución del complejo amoniacal de platino, $Pt(NH_3)_4^{2+}$, como ya se discutió brevemente en II.4.).

En los catalizadores Pt/zeolita Y, preparados obligadamente por intercambio iónico, se encuentran tamaños de cristal metálico muy pequeños, 10-20 Å con muy poca variación entre las muestras con distintos contenidos en metal, como cabría esperar. Conviene indicar que la eliminación del agua en la etapa previa a la reducción tiene una importancia fundamental en el tamaño de cristal obtenido en los sistemas Pt/zeolita Y, por que las muestras a las que se les ha eliminado solamente parte del agua de hidratación dan lugar a tamaños de cristal grandes, debido a que el agua favorece la migración de átomos del metal. Quizás esto sea lo ocurrido con el catalizador con 0,17% Pt/zeolita Y que presenta un tamaño medio de partícula metálica demasiado elevado, que -

- 130 -

unido al bajo contenido en metal puede conducir a fuertes errores estimativos en los métodos de quimisorción.

VI. DISPERSION METALICA EN CATALIZADORES DE RODIO SOPORTADO

VI.1. LIMPIEZA

La necesidad de disponer de una superficie metálica limpia previamente a la realización de isothermas de adsorción de un gas, ha sido discutida en el capítulo anterior (V.1.). En los diversos trabajos sobre la utilización de la quimisorción selectiva de gases para la determinación de la dispersión metálica en catalizadores de rodio soportado, diferentes condiciones de desgasificación han sido empleadas para lograr una superficie metálica limpia -450°C (54); 500°C y evacuación durante dos horas (63); una hora a 500°C en flujo de argón (91).

En la Figura 46 se recogen un conjunto de isothermas de adsorción de hidrógeno a 0°C realizadas sobre una misma muestra de 0,609% Rh/SiO₂, después de haber sido sometida a un pretratamiento en H₂ a 500°C y diferentes condiciones de desgasificación posteriores: 2 horas a 300°C, 16 horas a 300°C, - 2 horas a 400°C, 16 horas a 400°C, 2 horas a 500°C, 16 horas a 500°C y 3 horas a 530°C. Como se desprende de la figura, períodos prolongados de desgasificación a 500°C (~16 horas) o tiempos menores a mayor temperatura, p.ej., 3 horas a 530°C, son las condiciones más suaves necesarias para la obtención de isothermas de adsorción de hidrógeno reproducibles, probablemente correspondiente a una superficie limpia. Resultados similares se encontraron para muestras Rh/ γ -Al₂O₃ y Rh/ zeolita Y.

Estos resultados están de acuerdo con el trabajo de Popova y Babenkova (92) donde encuentran mayores energías de desorción para el hidrógeno

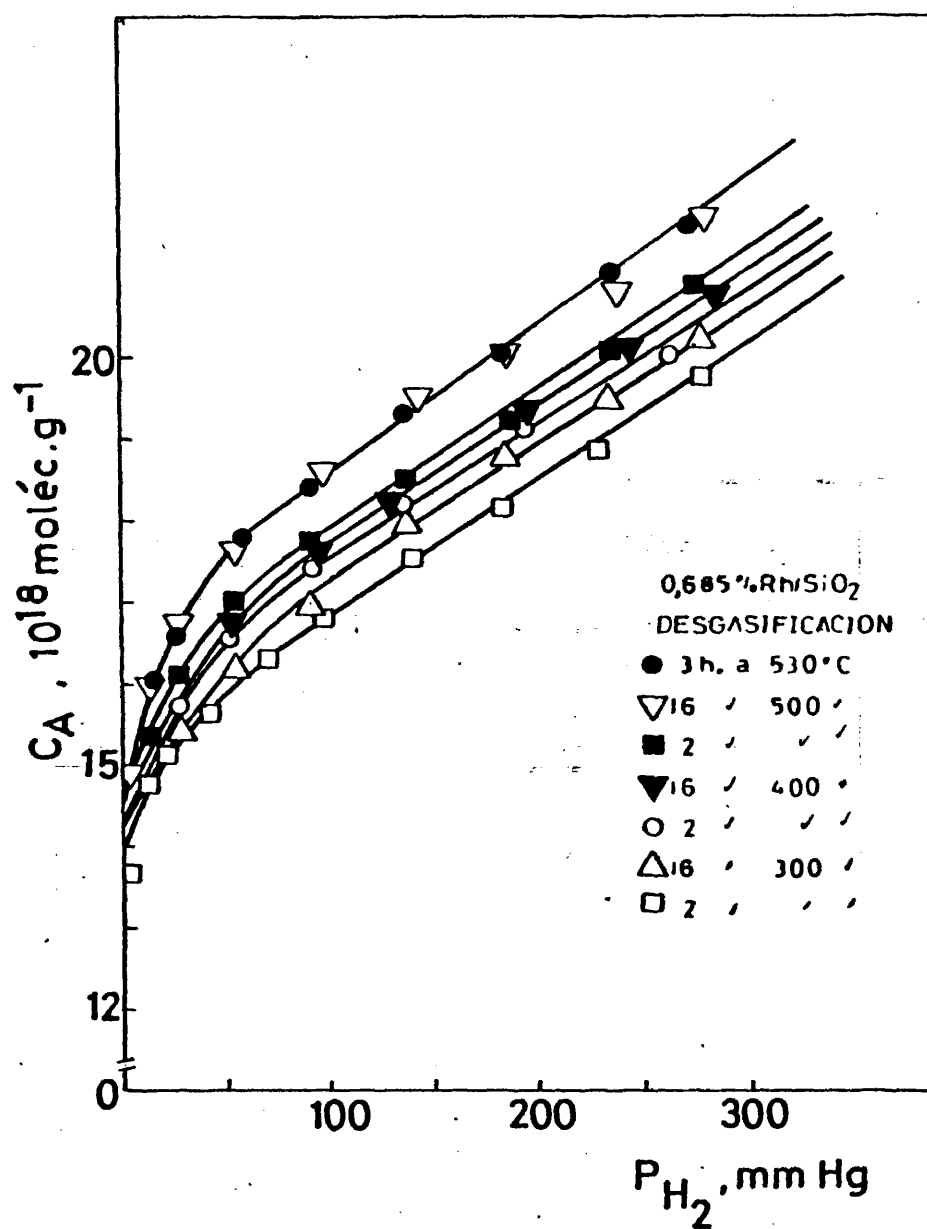


Fig.46

adsorbido sobre rodio que el correspondiente al sistema H_2 - platino, lo que hace presumible unas condiciones de desgasificación más severas que las exigibles para este último sistema, de acuerdo con los resultados encontrados en el actual trabajo. Una consecuencia inmediata es que los tratamientos seguidos en trabajos anteriores (63,54,91) probablemente hayan sido insuficientes para alcanzar un grado de limpieza conveniente para realizar una experimentación de este tipo.

VI.2. QUIMISORCION DE HIDROGENO

VI.2.1. Isotermas de adsorción a diferentes temperaturas. Isóbaras de adsorción.

Isotermas de adsorción de hidrógeno a diferentes temperaturas en el intervalo $-78^\circ C$ a $300^\circ C$ sobre tres catalizadores $-0,609\% Rh/\gamma Al_2O_3$, $0,685\% Rh/SiO_2$ y $0,534\% Rh/zeolita Y$ - se recogen, respectivamente en las Figuras - 47-49. El comportamiento experimental es similar al encontrado para el mismo gas sobre platino, las cantidades adsorbidas disminuyendo para temperaturas crecientes.

Las correspondientes isóbaras de adsorción para una $P_{H_2} \longrightarrow 0$ se recogen en la Figura 50. Las curvas son parecidas a las isóbaras obtenidas sobre catalizadores de platino soportado (V.2.1.), con un tramo en el intervalo de temperaturas $-78^\circ C$ a $25^\circ C$, en el que la cantidad adsorbida - permanece prácticamente constante, para disminuir a temperaturas de $100^\circ C$ y superiores. Resultados muy parecidos sobre muestras $Rh/\gamma Al_2O_3$ han sido obtenidos por Wanke y Dougharty (63). Lógicamente, la meseta encontrada en

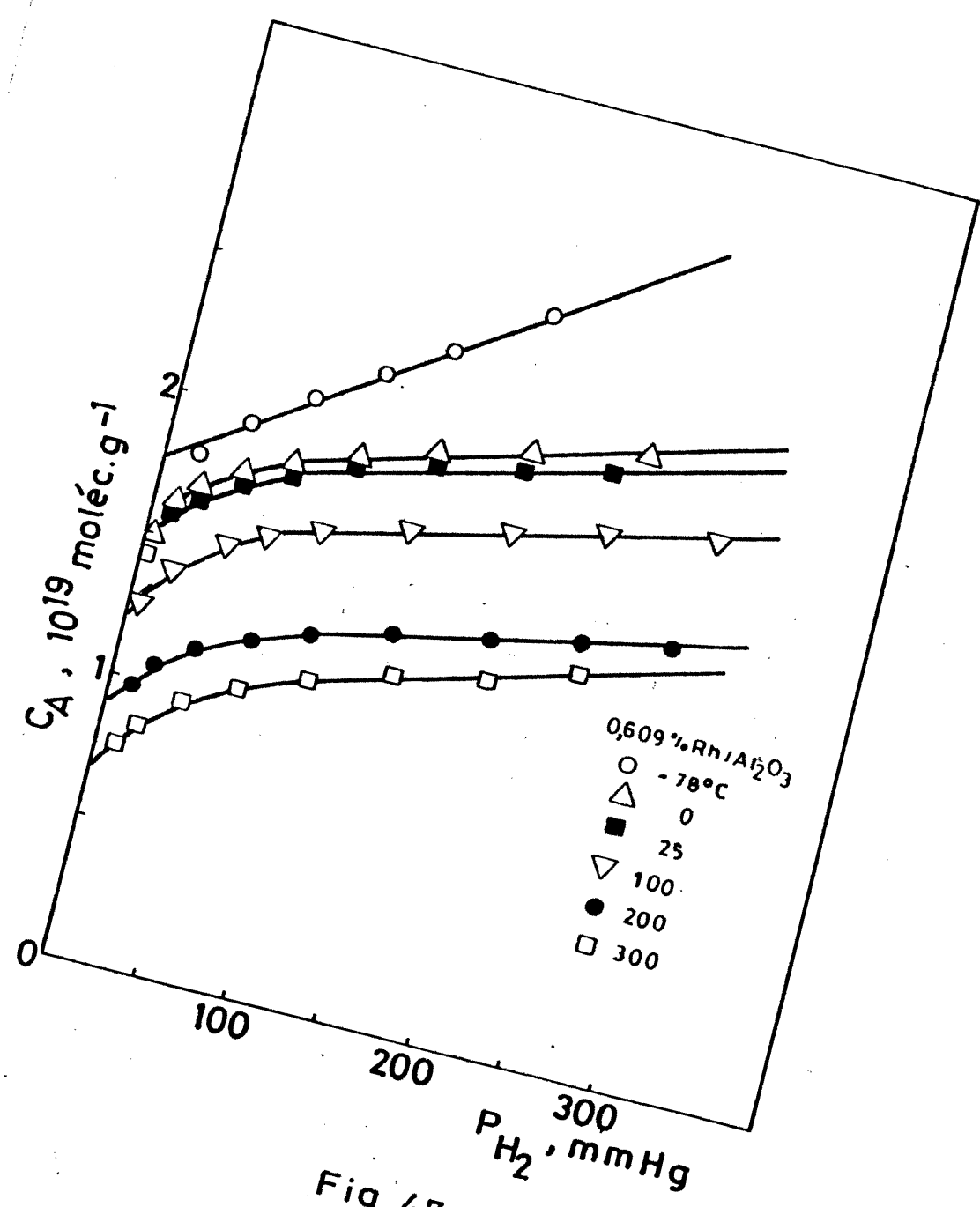


Fig. 47

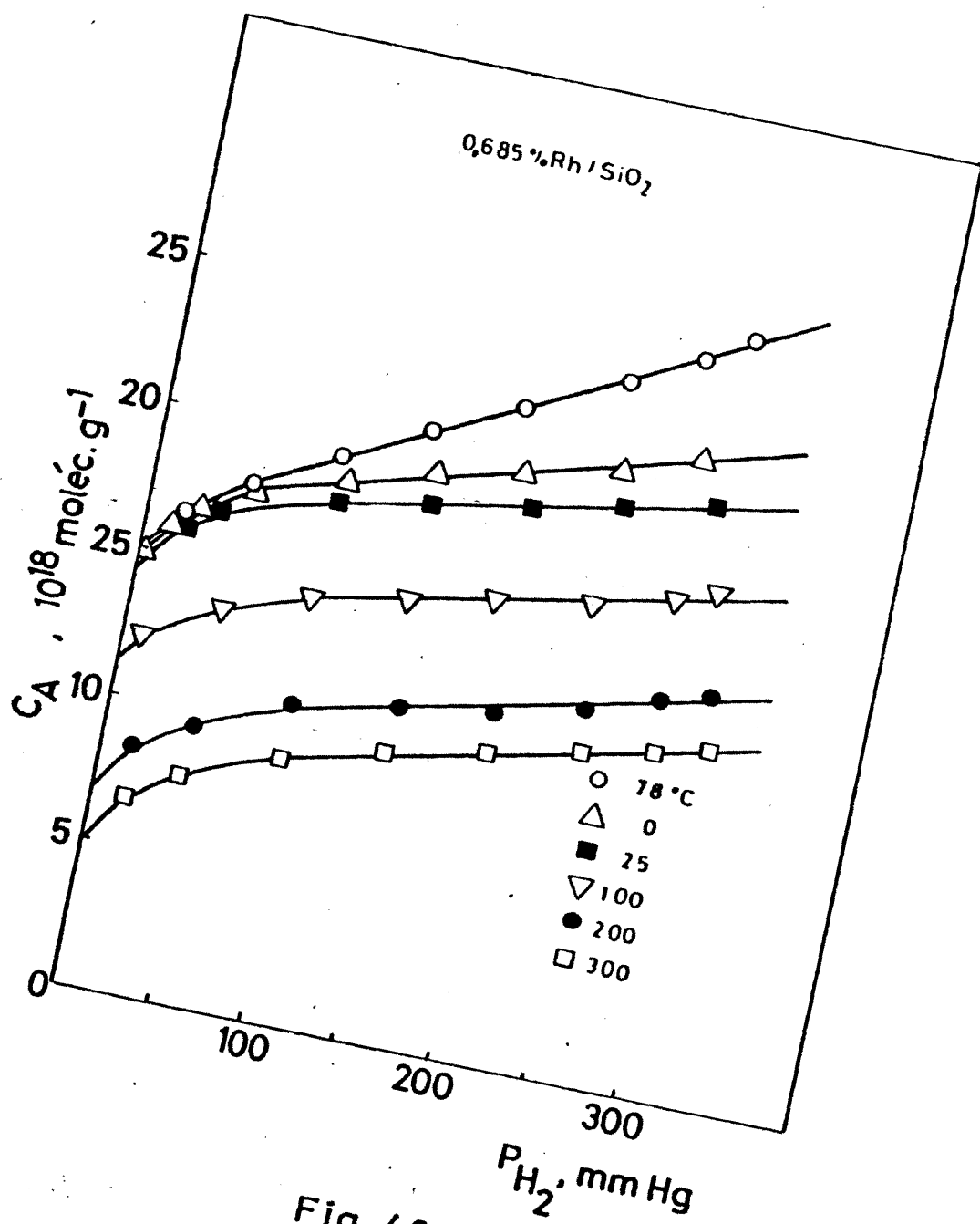


Fig.48

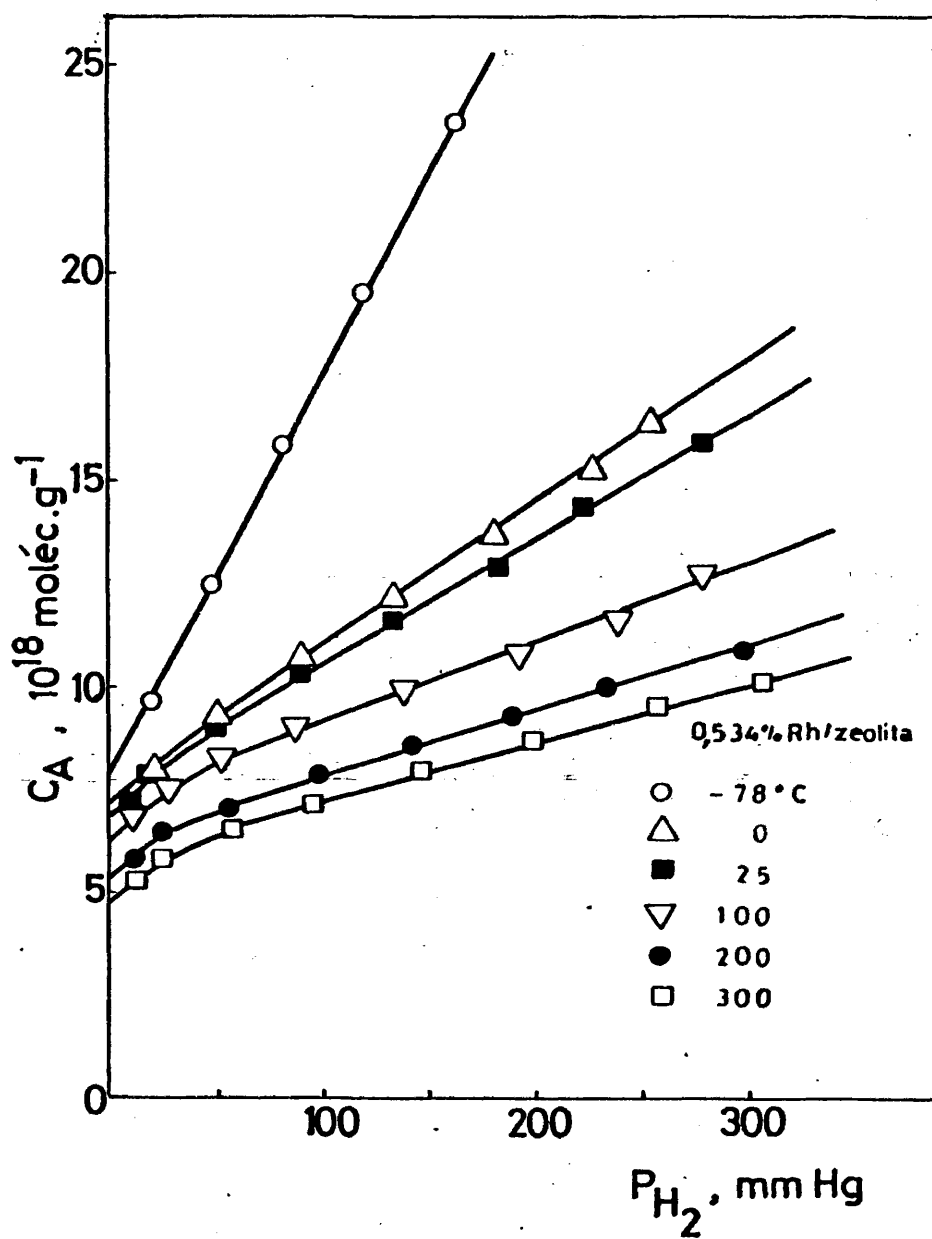


Fig.49

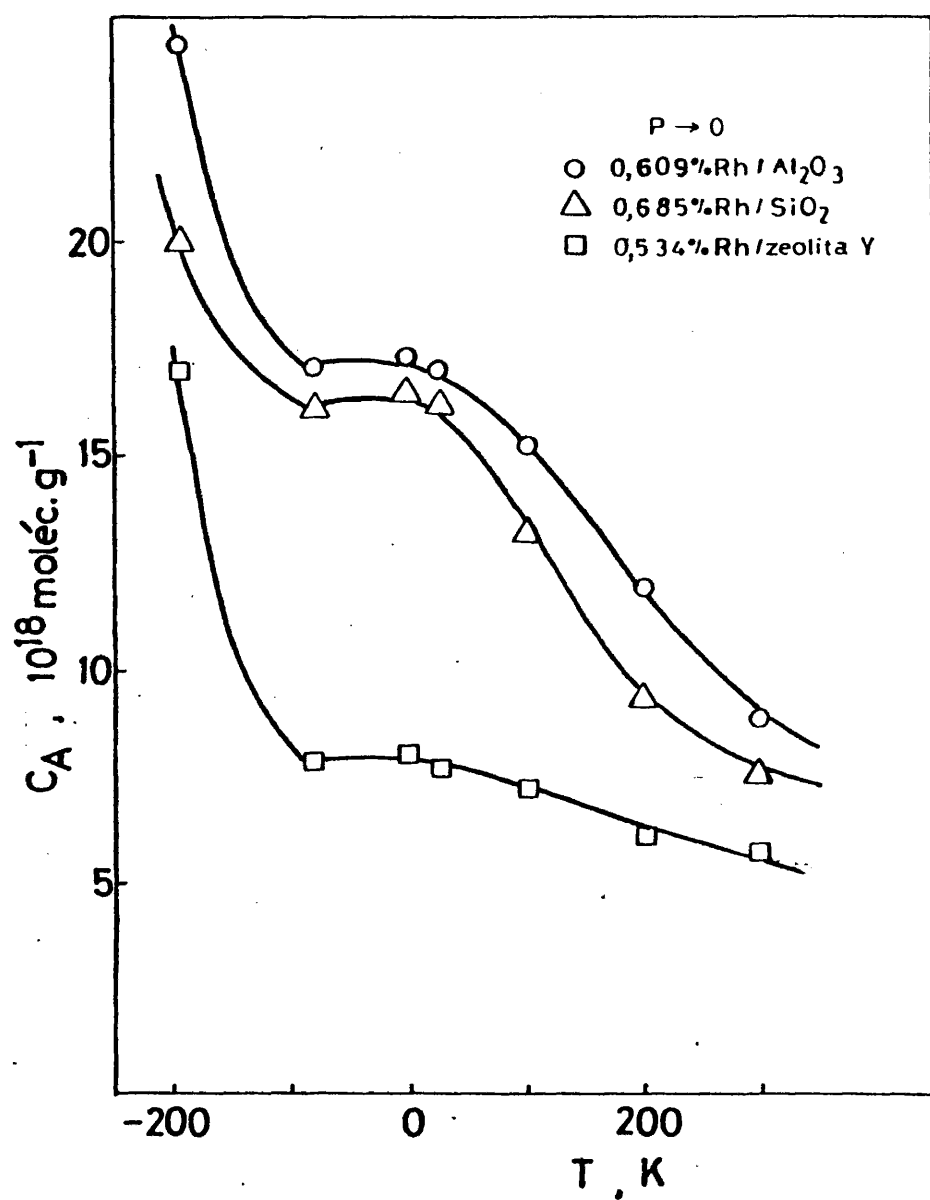


Fig. 50

el intervalo -78°C a 25°C corresponde al establecimiento de la monocapa de hidrógeno quimisorbido, mientras que la disminución observada a temperaturas más altas se debe al efecto de la temperatura sobre el equilibrio de una reacción exotérmica (63). Esto se puede traducir para este caso particular en que a estas temperaturas y a presiones de hidrógeno bajas, no se alcance la monocapa.

VI.2.2. Mecanismo de la adsorción de hidrógeno sobre rodio. Estequiometría.

Poco se conoce actualmente acerca del mecanismo de adsorción de hidrógeno sobre rodio. Aparte algunos trabajos sobre películas de rodio depositadas (93-96), la interacción de hidrógeno sobre filamentos de rodio (97) y la determinación de velocidades de adsorción de hidrógeno en los planos (100) y (111) de monocristales de rodio han sido estudiados recientemente (98). Evidentemente, la adsorción es disociativa, como ocurre normalmente al adsorber hidrógeno sobre un metal, existiendo serias dudas acerca de la estequiometría de la adsorción. Aunque para el catalizador másico o soportado con tamaños de cristal grandes, parece adecuada una estequiometría, $E=2$, en catalizadores bien dispersos existe evidencia que el cristal metálico puede adsorber más de un átomo de hidrógeno por átomo de rodio (63). Parece que comienza a aparecer una cierta evidencia experimental, basada principalmente en medidas del trabajo de extracción y otros, que las partículas metálicas con tamaños menores de un diámetro crítico ($\approx 10-15 \text{ \AA}$)) poseen una afinidad electrónica mucho mayor que el metal en estado másico. En el campo de la adsorción esto quedaría reflejado en que un metal en estas condiciones sería capaz de quimisorber moléculas de hidrógeno con un calor de adsorción menor que el necesario para disociar la molécula de hidrógeno, determinando un cambio en la estequiometría de adsorción. (63).

Excelente concordancia existe entre la superficie metálica de negro de rodio determinada por quimisorción de hidrógeno a 25°C considerando una estequiometría, $E=2$, y una sección transversal de $7,9 \text{ \AA}^2$ para el átomo de rodio, con la superficie específica, S_{BET} , determinada por adsorción de argon (54) o de kriptón (63). Breiter (99.) sobre electrodos de rodio, ha encontrado igualmente una única forma de hidrógeno adsorbido, Rh-H, en el intervalo -10°C a 80°C. Sin embargo, la posibilidad de variación de la estequiometría de adsorción de hidrógeno, complica el problema para dispersiones altas. En todo caso, al no disponer de mayor información sobre este aspecto, se ha seguido el criterio de Farrauto (70) que aconseja utilizar una estequiometría $\text{H}_2 : \text{Rh} = 1:2$, al igual que otros trabajos (100), aunque a este valor, de momento y precavidamente, sólo se puede dar un carácter tentativo.

VI.2.3. Resultados de quimisorción de hidrógeno sobre muestras Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, Rh/ SiO_2 y Rh/zeolita Y con diferentes contenidos en rodio.

De las isóbaras de adsorción de la Figura 50, parece que la zona de temperaturas entre -78°C y 25°C, en que la cantidad de hidrógeno adsorbido permanece constante, podría ser indicativa de la monocapa de una misma especie adsorbida, hidrógeno quimisorbido disociativamente en el metal. Por este motivo, se han seleccionado las temperaturas de 0°C y 25°C para realizar las medidas de las cantidades de hidrógeno quimisorbido sobre el conjunto de catalizadores de rodio soportado. Los resultados obtenidos se recogen en las Figuras 51-56.

En las Tablas XIV y XV, se dan los valores calculados para las dispersiones, superficies metálicas y tamaños de cristal, considerando el valor

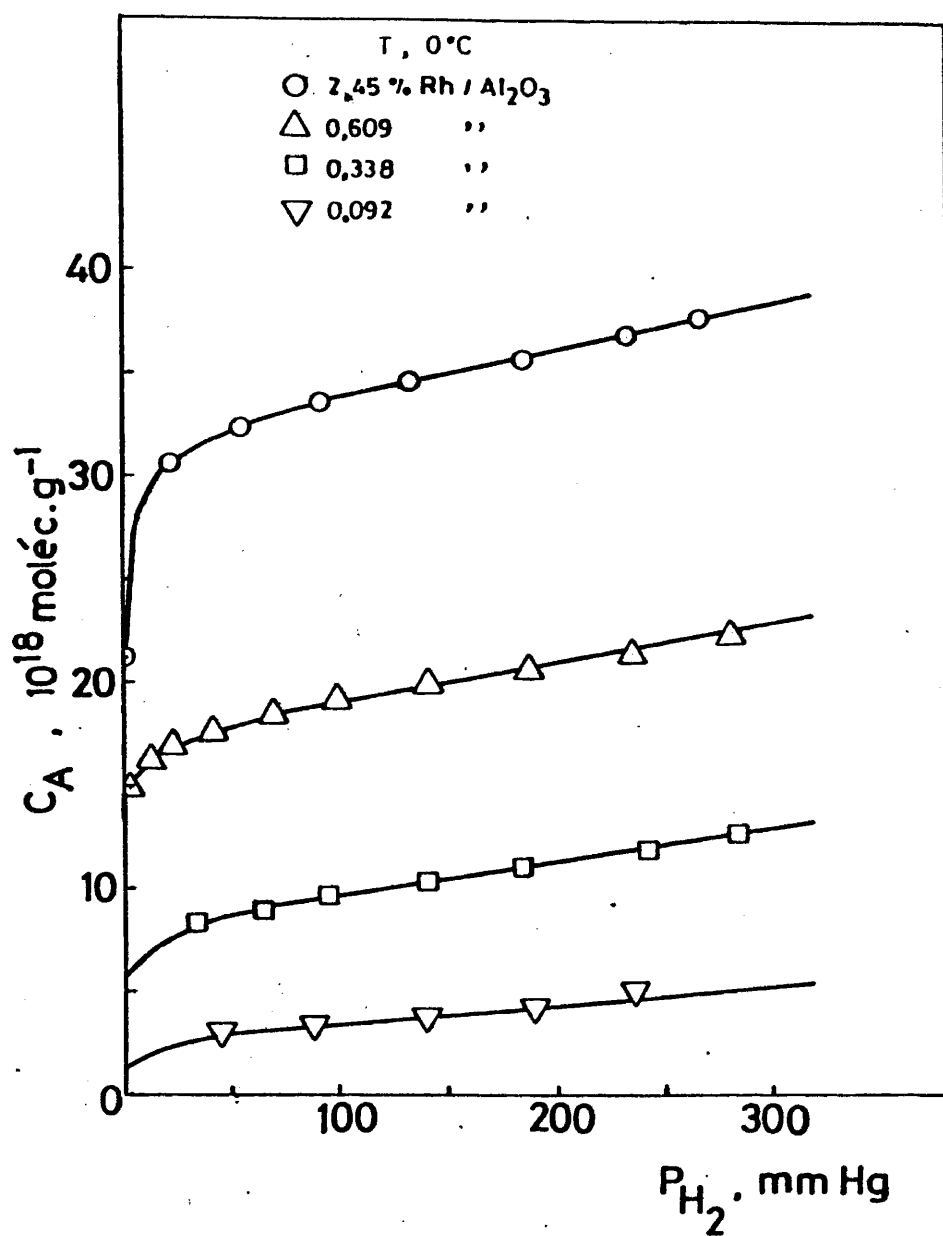


Fig.51

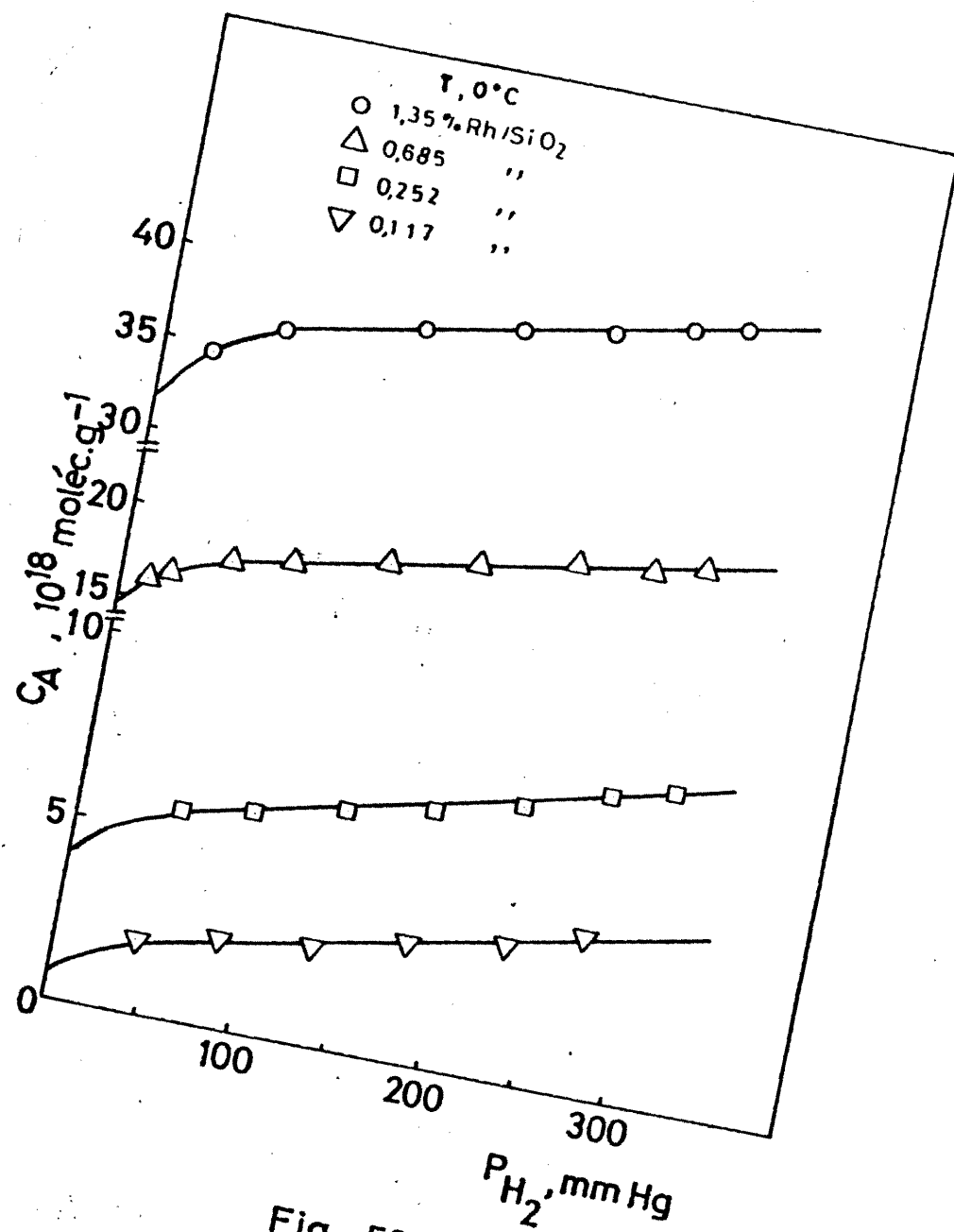


Fig . 52

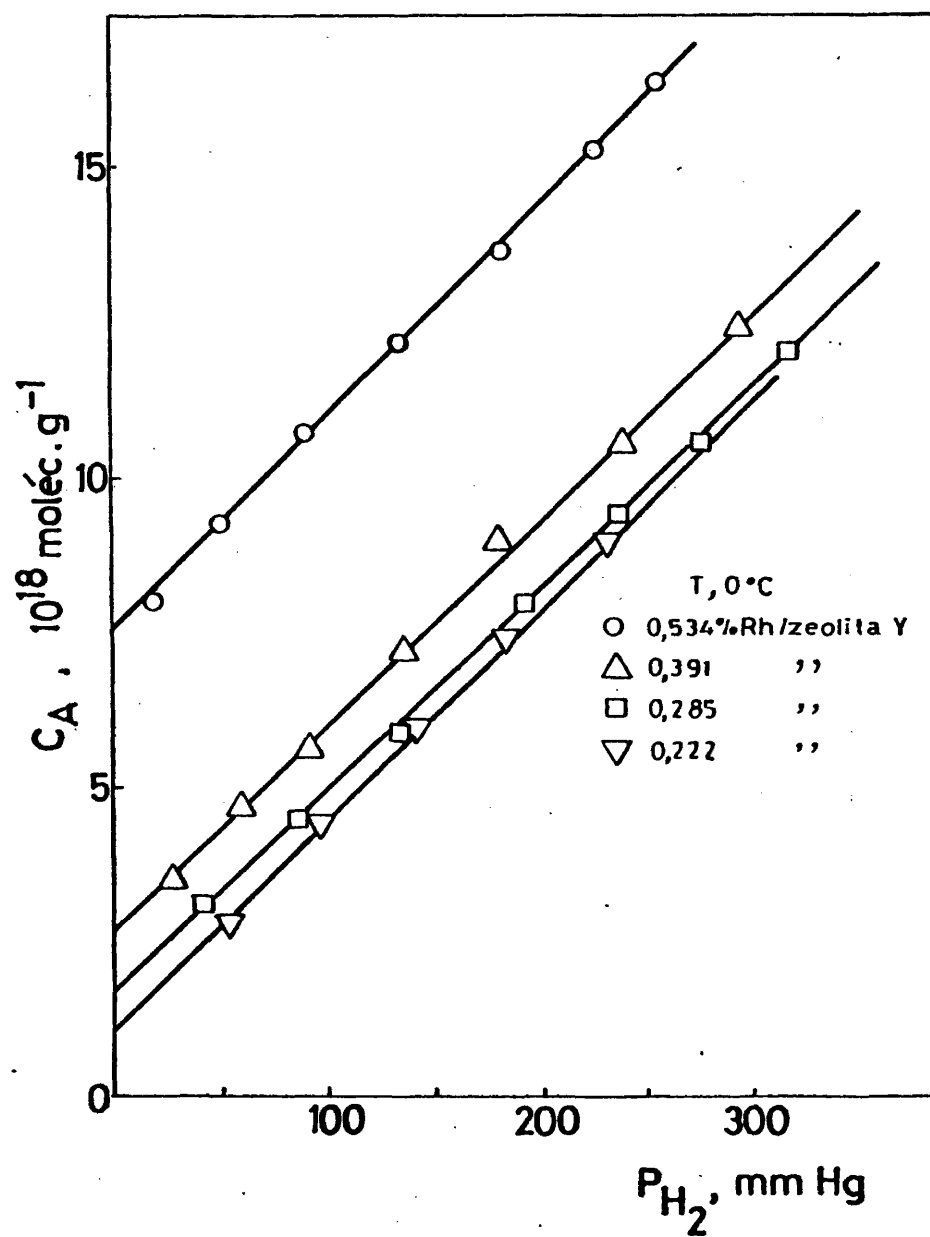


Fig.53

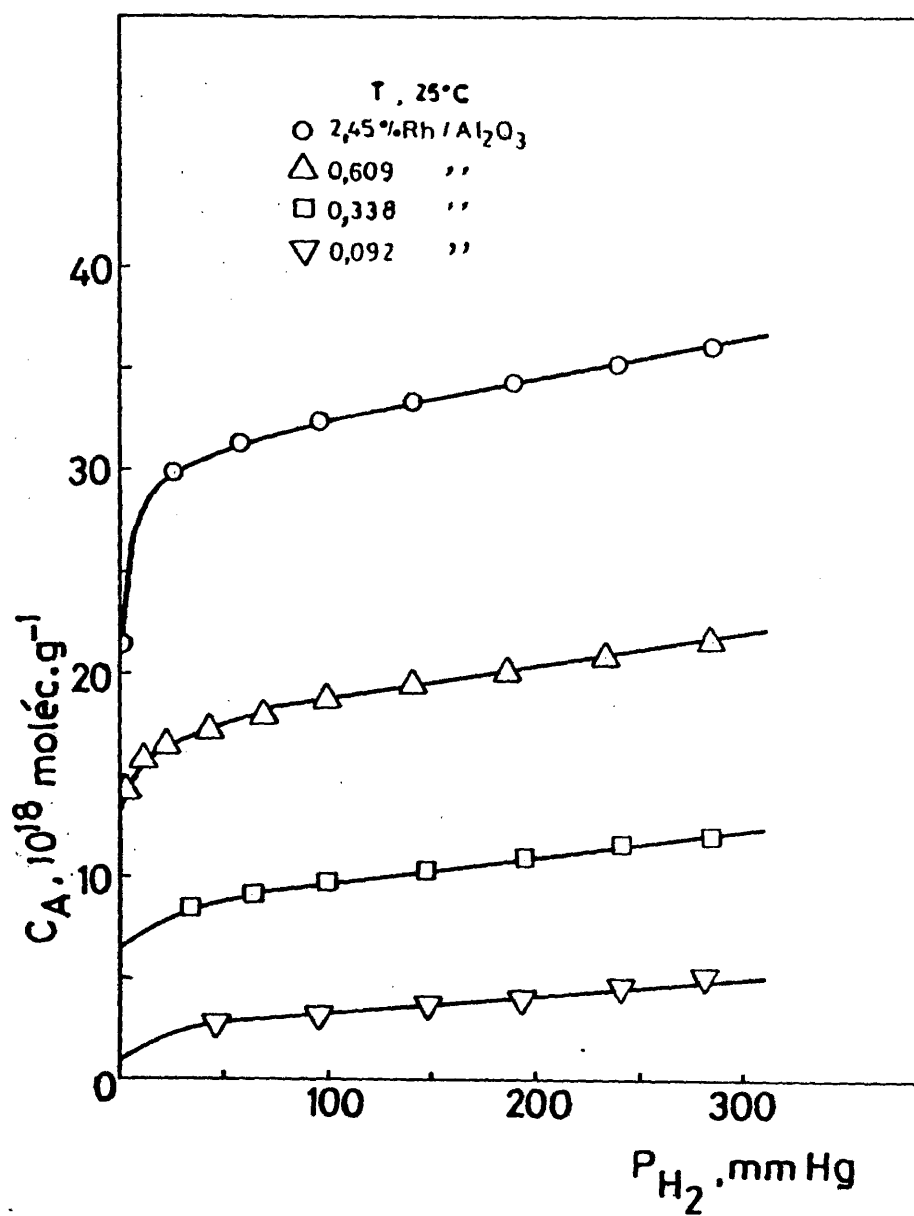


Fig. 54

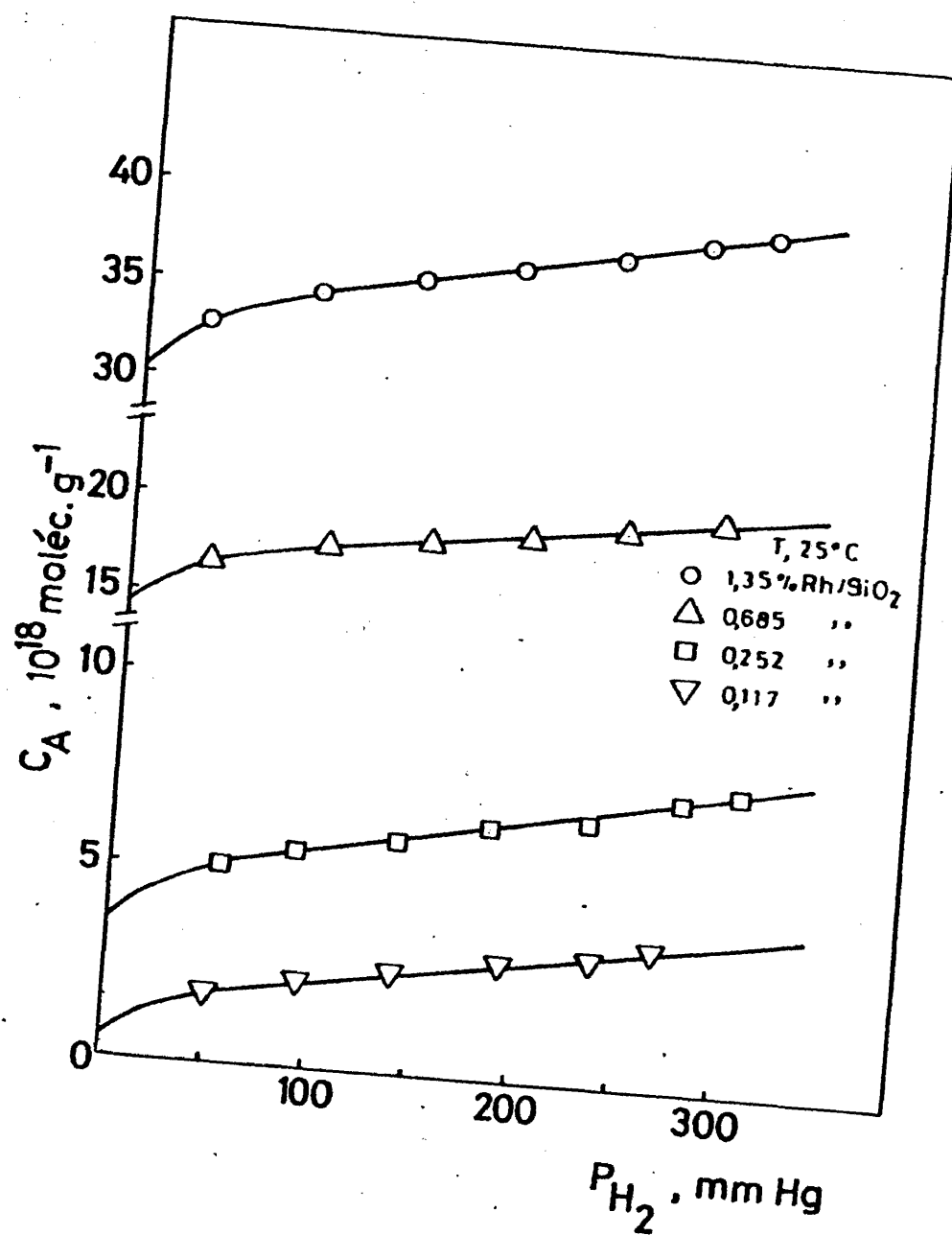


Fig. 55

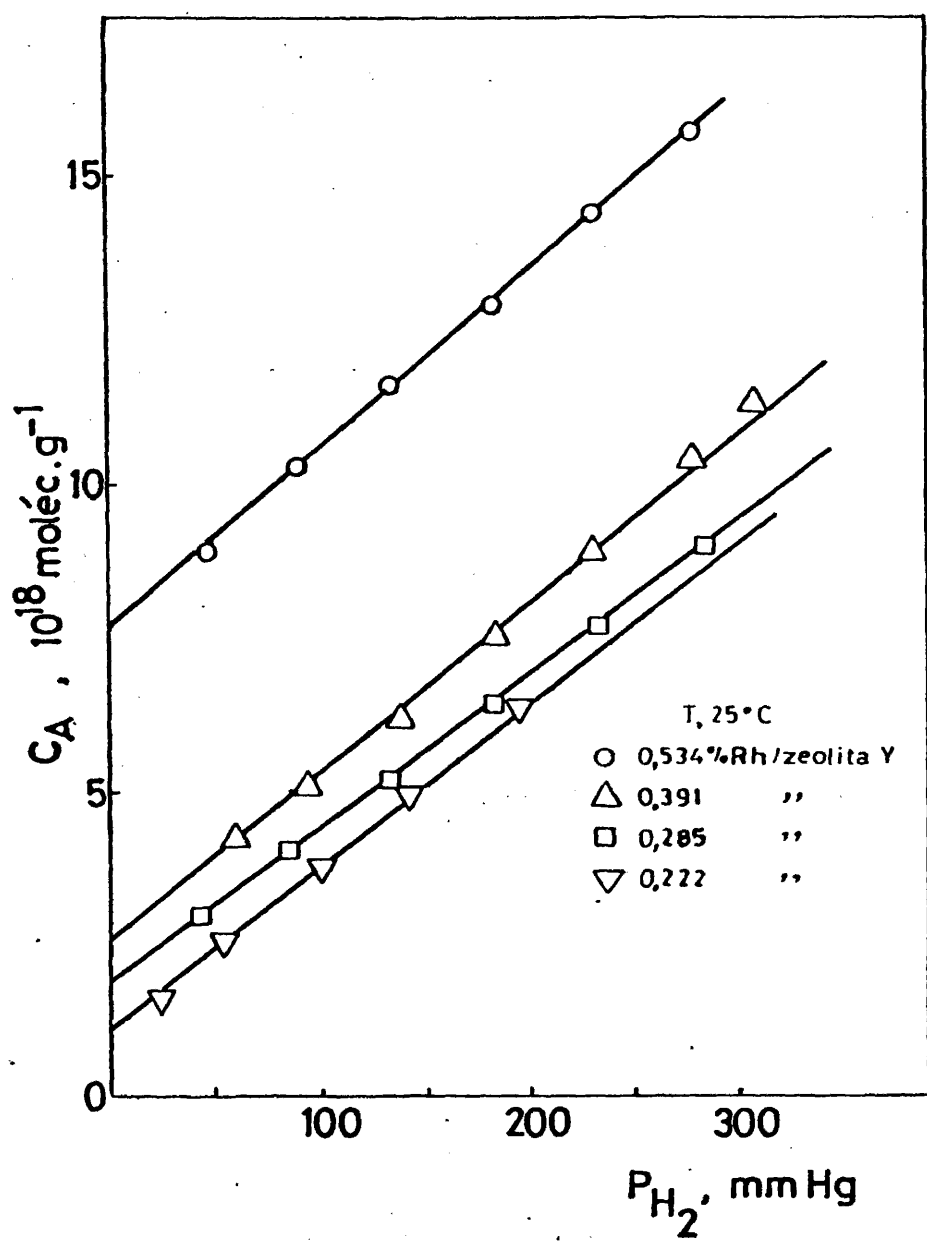


Fig.56

Determinación de dispersiones, superficies metálicas y tamaños de partícula por quimisorción de H_2 a $0^\circ C$

y presiones 0-300 mmHg en catalizadores Rh/ Al_2O_3 , Rh/ SiO_2 y Rh/zeolita Y.

Z Rh	C_A , molec $g^{-1} cat$	D	S , $m^2 g^{-1} Rh$	S' , $m^2 g^{-1} cat$	d_p , Å
0,092 Rh/ Al_2O_3	$2,50 \cdot 10^{18}$	0,929	413,0	0,380	10
0,338 "	8,10	0,819	364,3	1,231	11
0,609 "	17,20	0,965	426,4	2,597	9
2,45 "	31,60	0,441	196,1	4,803	21
0,117 Rh/ SiO_2	$1,40 \cdot 10^{18}$	0,409	181,9	0,213	22
0,252 "	4,90	0,664	295,3	0,744	14
0,685 "	16,30	0,813	361,6	2,478	11
1,35 "	34,90	0,887	394,7	5,328	10
0,222 Rh/zeolita Y	$1,07 \cdot 10^{18}$	0,165	73,3	0,163	55
0,285 "	1,73	0,207	92,1	0,262	44
0,391 "	2,73	0,239	106,1	0,415	38
0,534 "	7,60	0,486	216,3	1,155	19

Determinación de dispersiones, superficies metálicas y tamaño de partícula por quimisorción de H_2 a 25°C
y presiones 0-300 mmHg en catalizadores Rh/ Al_2O_3 , Rh/ SiO_2 y Rh/zeolita Y.

% Rh	C_A moléc. g ⁻¹ cat	D	$S, m^2 g^{-1} Rh$	$S', m^2 g^{-1} cat$	$d_p, \text{Å}$
0,092 Rh/ Al_2O_3	$2,40 \cdot 10^{18}$	0,0891	396,5	0,365	10
0,338 "	8,20	0,829	368,8	1,246	11
0,609 "	16,20	0,909	404,3	2,462	10
2,45 "	30,40	0,424	188,6	4,621	21
0,117 Rh/ SiO_2	$1,30 \cdot 10^{18}$	0,380	168,9	0,198	24
0,252 "	4,60	0,624	277,5	0,699	15
0,685 "	16,20	0,808	359,5	2,462	11
1,35 "	33,10	0,838	372,7	5,031	11
0,222 Rh/zeolita Y	$1,07 \cdot 10^{18}$	0,165	73,3	0,163	55
0,285 "	1,93	0,231	102,7	0,293	39
0,391 "	2,60	0,227	101,0	0,395	40
0,534 "	7,73	0,495	220,0	1,175	18

148

para la cantidad de hidrógeno adsorbido correspondiente a la monocapa, al obtenido por extrapolación a presión cero de la isoterma. Como se ve en las tablas, los valores para los tamaños de cristal corresponden a catalizadores bien dispersos. Como se puede esperar del curso de la isóbara, las diferencias entre los resultados obtenidos a las dos temperaturas de trabajo utilizadas es mínima.

VI. 3. QUIMISORCIÓN DE CO

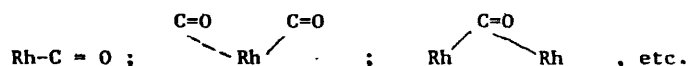
La quimisorción de CO ha sido estudiada para la determinación de su superficies metálicas en catalizadores de rodio soportados en algunos trabajos (54,67,91). La problemática del sistema CO - Rh/soporte es similar a la planteada por la adsorción del mismo gas sobre catalizadores de platino. Puntos principales de discusión han sido:

a) La corrección para la adsorción sobre el soporte. El problema que plantea la corrección de la elevada magnitud que alcanza la cantidad de CO adsorbida sobre el soporte ha sido solucionado por Yates y Sinfelt (54) realizando una isoterma de adsorción de CO a 25°C, desgasificando después para eliminar el CO adsorbido débilmente sobre el soporte y a continuación realizar una segunda isoterma. La diferencia entre ambas curvas debe corresponder al CO adsorbido sobre el componente metálico. Wanke y Dougharty (63), prefieren realizar la corrección del soporte en forma experimental (IV.2.) restando la isoterma de adsorción de CO sobre el soporte de la obtenida sobre el metal soportado, procedimiento que puede conducir a resultados muy erróneos para catalizadores con bajo contenido en metal debido a la excesiva importancia relativa de la parte correspondiente a la cantidad adsorbida sobre

el soporte, sobre todo a las presiones - hasta 300 mmHg - empleadas. Por estas razones, en el presente estudio se ha tratado de minimizar el problema siguiendo la práctica utilizada para los catalizadores de platino soportado (procedimiento de Dorling y Moss (28)) de realizar la isoterma a presiones bajas, 0-5 mmHg, y temperatura de 25°C.

b) La posibilidad de quimisorción de CO en diferentes formas, lineal o puenteadas, que se traduce en una variación de la razón estequiométrica - CO/Rh_s. Resultados de Yates y Sinfelt (54) sobre catalizadores Rh/SiO₂ dan una razón CO/H cercana a uno. Reid y colaboradores (101) utilizan una estequiometría de adsorción CO:Rh_s ≈ 1:1. Sin embargo, Wanke y Dougharty (63) han encontrado grandes variaciones en la estequiometría de adsorción, entre 0.95 a 4,6 sobre catalizadores Rh/Al₂O₃.

Estudios de espectroscopía IR realizados por Garland (102) sobre catalizadores Rh/Al₂O₃ y por Primet (103) en catalizadores Rh/Al₂O₃ y Rh/zeolita Y revelan la presencia de diferentes formas de especies adsorbidas,



Es conocida la facilidad del rodio de formar carbonilos (104), del tipo [Rh(CO)₃]_n, Rh₂(CO)₈ y Rh₄(CO)₁₁. La formación de especies superficiales con altas razones CO/Rh, está restringida a átomos de rodio con bajo número de coordinación, situados en vértices, aristas, escalones, etc., pudiendo esperarse un aumento en la razón CO/Rh al aumentar la importancia relativa de estos átomos y por consiguiente, al disminuir el tamaño de partícula.

En la Figura 57, se muestran espectros IR tomados sobre distintos catalizadores de rodio de los usados en el presente trabajo : a) 2,45% Rh/Al₂O₃ b) 1,35% Rh/SiO₂ c) 0,53% Rh/zeolita Y. La curva 1 corresponde al espectro del sólido realizado a temperatura ambiente después de haber sido desgasificado durante 2 horas a 530°C, mientras que el espectro 2 se realizó después de adsorber CO a temperatura ambiente. Para los tres catalizadores se puede ver la aparición de una banda predominante alrededor de 2090 cm⁻¹, probablemente debida al enlace lineal Rh_s-CO, de acuerdo con Primet (103), aunque Garland (102) atribuye un doblete a 2095-2027 cm⁻¹ encontrado sobre muestras Rh/Al₂O₃ a la formación de especies $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ || \quad || \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Rh} \end{array}$. El aumento de la anchura de la banda centrada a 1870 cm⁻¹ puede estar relacionada con la existencia de CO adsorbido en multicentros (103).

Isotermas de adsorción de CO sobre las tres series de catalizadores estudiados, realizadas a 25°C y presiones máximas de CO de unos 5 mmHg se recogen en las Figuras 58-60. En la Tabla XVI se dan los resultados calculados para las dispersiones, superficies metálicas y tamaños de cristal, empleando una estequiometría de adsorción CO:Rh_s = 1:1. En la columna 3 de la misma tabla, se dan las razones CO/H para los distintos catalizadores empleados. Contrariamente a lo encontrado por Wanke y Dougharty (63) en que la razón CO/H aumenta al disminuir el tamaño del cristal, la variación encontrada es muy pequeña, en general menor que 1, con la excepción de la muestra 0.117% Rh/SiO₂, con valores comprendidos entre 0,41 y 0,72. Consecuente con esto, los valores obtenidos para el tamaño de cristal son algo mayores que los determinados a partir de la quimisorción de hidrógeno.

VI.4. QUIMISORCION DE OXIGENO

Se ha indicado anteriormente (V.3.2.) los problemas que plantea el

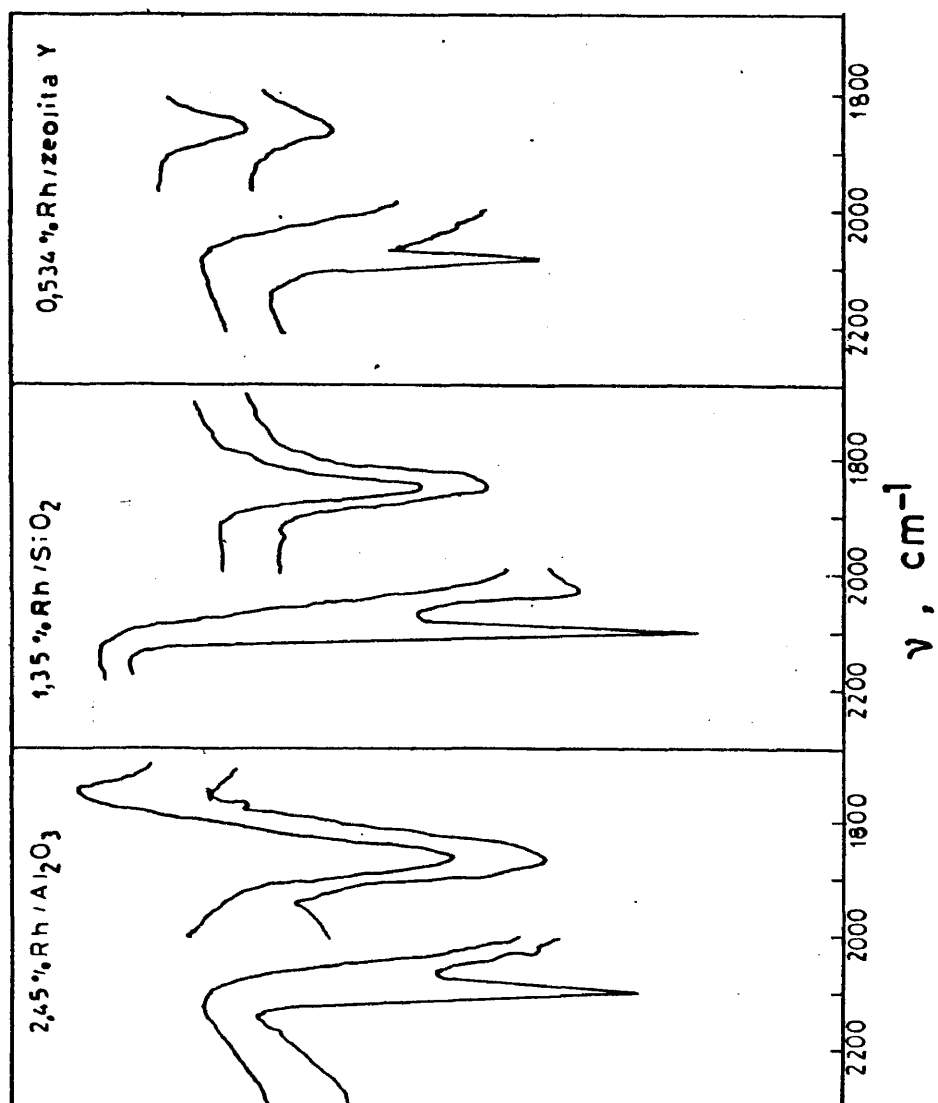


Fig.57

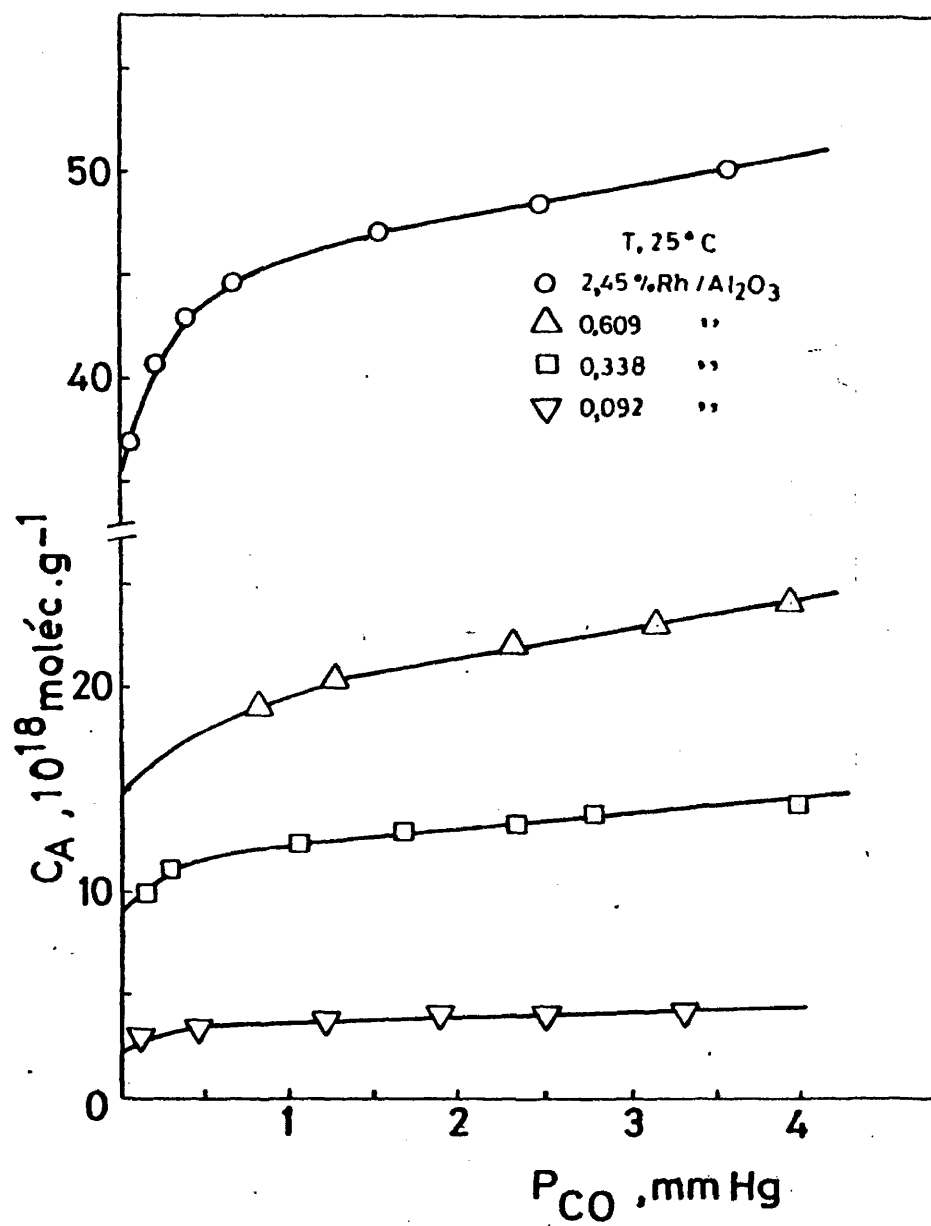


Fig. 58

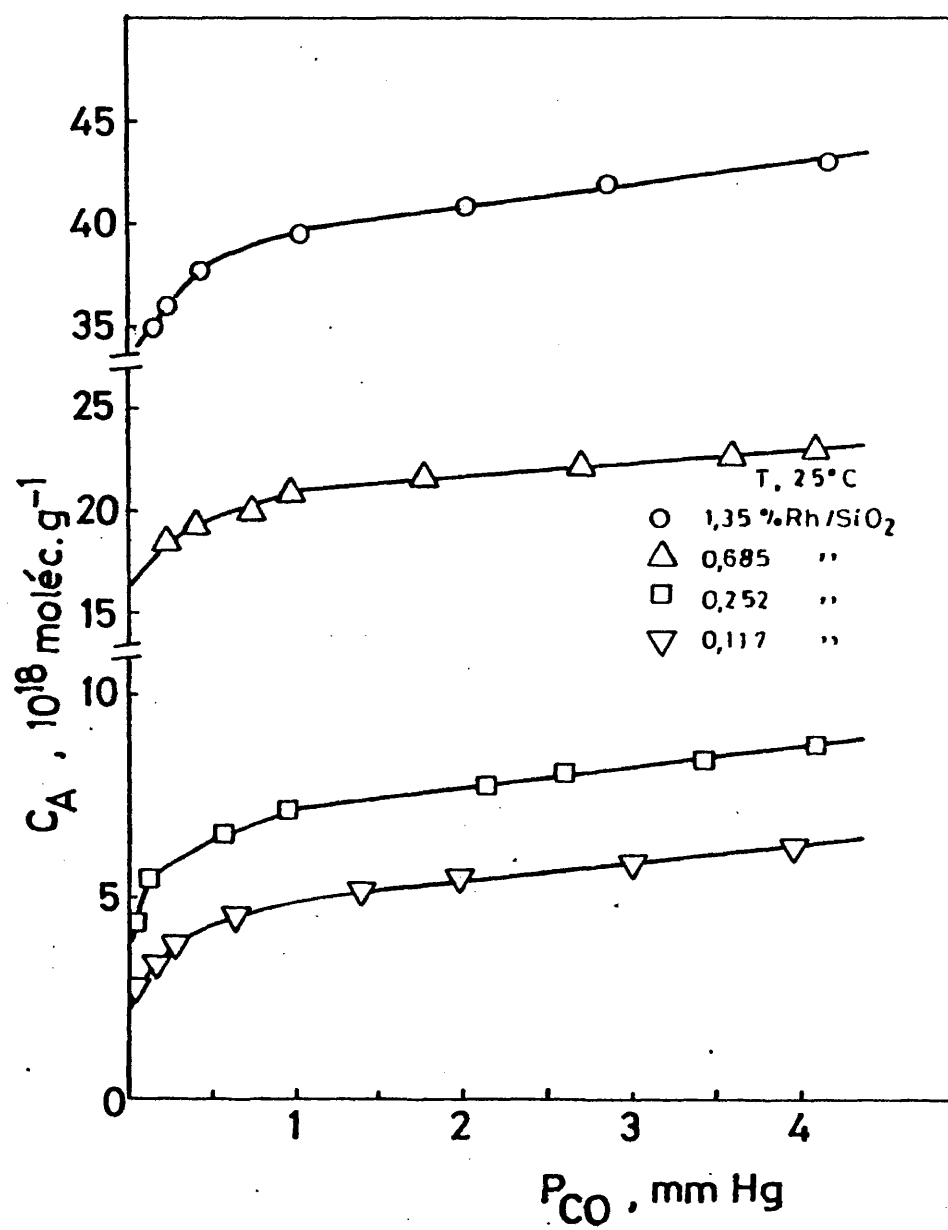


Fig.59

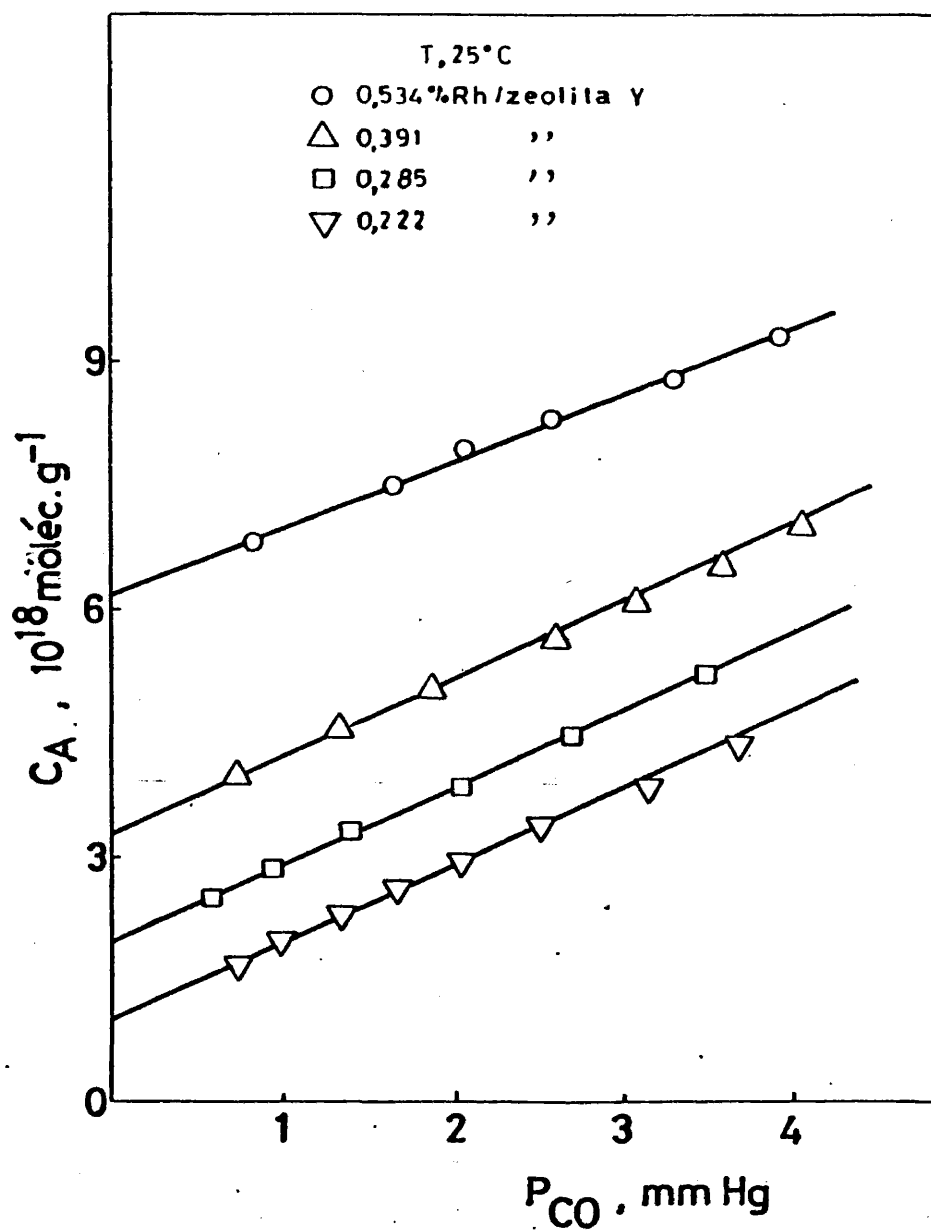


Fig.60

Determinación de dispersiones, superficies metálicas y tamaños de partícula de quimisorción de CO a 25°C

y presiones 0-4 mmHg en catalizadores Rh/Al₂O₃, Rh/SiO₂ y Rh/zeolita Y.

%Rh	C _A molec g ⁻¹ cat	CO/H	D	S _m g ⁻¹ Rh	S', m ² g ⁻¹ cat	d, Å
0,092 Rh/Al ₂ O ₃	3,40.10 ¹⁸	0,68	0,631	280,9	0,258	14
0,338 "	11,60	0,72	0,586	260,8	0,882	16
0,609 "	18,50	0,54	0,561	249,6	1,520	16
2,45 "	44,80	0,71	0,327	145,6	3,567	28
0,117 Rh/SiO ₂	4,40.10 ¹⁸	1,57	0,643	285,8	0,334	14
0,252 "	6,40	0,65	0,434	193,0	0,486	21
0,685 "	20,20	0,62	0,504	224,1	1,535	18
1,35 "	38,80	0,56	0,491	218,4	2,949	18
0,222 Rh/zeolita Y	1,05.10 ¹⁸	0,50	0,083	36,0	0,080	112
0,285 "	1,95	0,56	0,117	52,0	0,148	78
0,391 "	3,30	0,60	0,144	64,1	0,251	63
0,534 "	6,20	0,41	0,198	88,3	0,471	46

oxígeno al adsorberse sobre una superficie metálica, derivan de la reactividad del gas y de la posibilidad de variación de la estequiometría de adsorción con el tamaño de cristal. Paryiczak y colaboradores (91) han encontrado que la oxidación de la masa de metal en catalizadores $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ comienza a partir de unos $150^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$, mientras que en el intervalo de temperaturas -78°C a 100°C , la cantidad adsorbida es prácticamente constante. A temperaturas entre 200°C y 500°C se produce la completa oxidación de la masa metálica y por consiguiente, la cantidad de gas consumida durante un experimento de adsorción permanece constante. Sin embargo, Wanke y Dougharty (63) han encontrado diferencias notorias respecto a estos resultados, tanto en los catalizadores $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como en negro de rodio, en los que se observa un marcado incremento en las cantidades de oxígeno adsorbido, al subir la temperatura desde -80°C a 100°C .

En el presente trabajo, la adsorción de oxígeno se realizó a temperatura ambiente, a fin de evitar la oxidación másica del metal. En las Figuras 61-63, se recogen las familias de isothermas obtenidas sobre las distintas series de catalizadores de rodio soportado sobre alúmina, sílice y zeolita Y, respectivamente.

El cálculo de dispersiones, superficies metálicas y tamaños de partícula consignado en la Tabla XVII, se realizó considerando una estequiometría de adsorción $\text{O}_2 : \text{Rh}_s = 1:2$. Los resultados obtenidos para el tamaño de cristal metálico de los distintos catalizadores está en buen acuerdo con los determinados a partir de la quimisorción de hidrógeno.

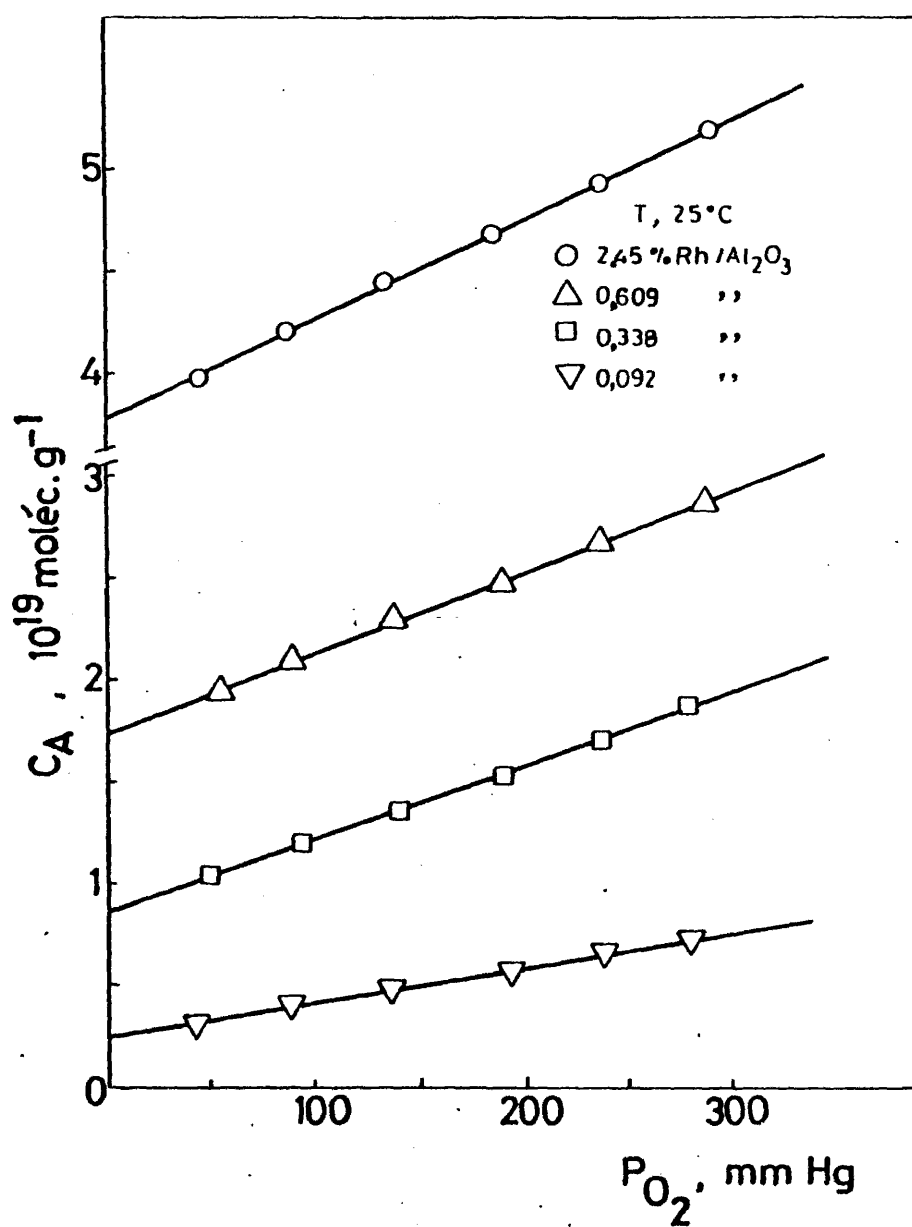


Fig. 61

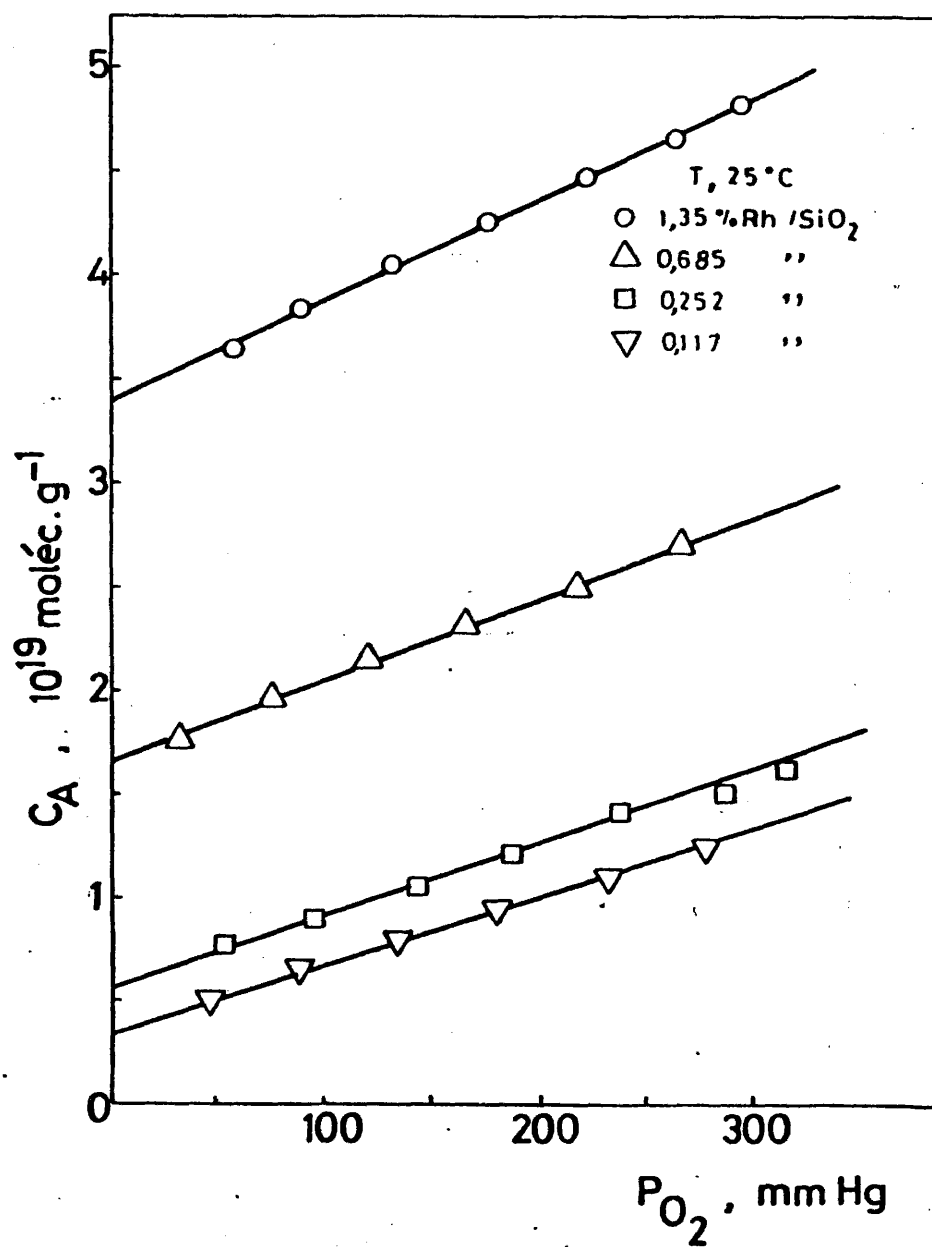


Fig.62

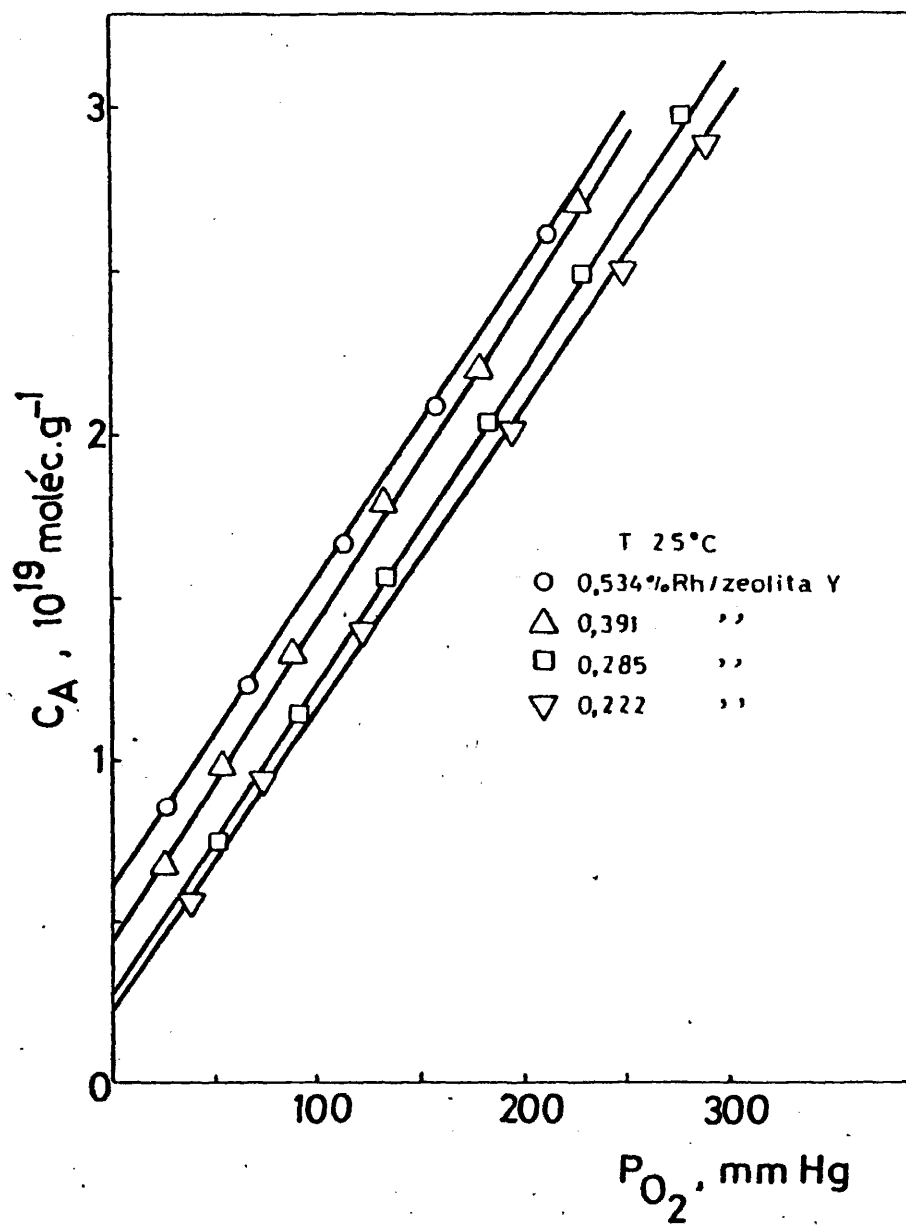


Fig.63

T A B L A XVII

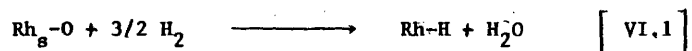
Determinación de dispersiones, superficies metálicas y tamaños de partícula por quimisorción de O_2 a $25^\circ C$

y presiones 0-300 mmHg en catalizadores Rh/ Al_2O_3 , Rh/ SiO_2 y Rh/zeolita Y.

% Rh	C_A molec g^{-1} cat	D	$S, m^2 g^{-1} Rh$	$S', m^2 g^{-1} cat$	d, Å
0,092 Rh/ Al_2O_3	$2,40 \cdot 10^{18}$	0,891	396,5	0,365	10
0,338 "	8,60	0,869	386,7	1,307	11
0,609 "	17,40	0,976	434,3	2,645	9
2,45 "	37,85	0,529	235,3	5,765	17
0,117 Rh/ SiO_2	$3,40 \cdot 10^{18}$	0,993	441,7	0,517	9
0,252 "	5,65	0,766	340,8	0,859	12
0,685 "	16,70	0,833	370,6	2,539	11
1,35 "	34,00	0,861	382,8	5,168	11
0,222 Rh/zeolita Y	$1,70 \cdot 10^{18}$	0,262	116,4	0,258	35
0,285 "	2,00	0,240	106,7	0,304	38
0,391 "	4,05	0,354	157,4	0,616	26
0,534 "	6,13	0,392	174,5	0,932	23

VI.5. VALORACIONES O_2-H_2

El método de valoración con hidrógeno de oxígeno previamente adsorbido, propuesto por Benson y Boudart (34), aplicado a catalizadores de rodio, conforme a la ecuación:



fué utilizado por Wanke y Dougharty (63) sobre catalizadores Rh/sílice, encontrando una estequiometría H:O cercana a 3. Resultados análogos fueron encontrados por otros investigadores (91,100).

En las Figuras 64-66 se recogen las valoraciones realizadas sobre los distintos catalizadores Rh/Al_2O_3 , Rh/SiO_2 y $Rh/zeolita Y$, encontrando en la mayoría de los casos estequiometrías próximas a 3.

En la Tabla XVIII se dan los valores obtenidos para el tamaño de partícula de los diferentes catalizadores de rodio soportado, aceptando la estequiometría de Benson y Boudart (34) y calculadas a partir de la cantidad total de hidrógeno quimisorbido. Los resultados obtenidos son bastante parecidos a los determinados por quimisorción directa de hidrógeno.

VI.6. MICROSCOPIA ELECTRONICA

Se obtuvieron varias microfotografías con aumentos entre $100-300.10^3$ para cada muestra, realizando el conteo sobre conjuntos de alrededor de 1000 partículas. En las Figuras 67-69 se muestran algunas de las microfotografías obtenidas. Las Figuras 67 y 68 corresponden a muestras de 2,45% Rh/Al_2O_3 y 1,35% Rh/SiO_2 realizadas ambas por el procedimiento de réplica extractiva. En

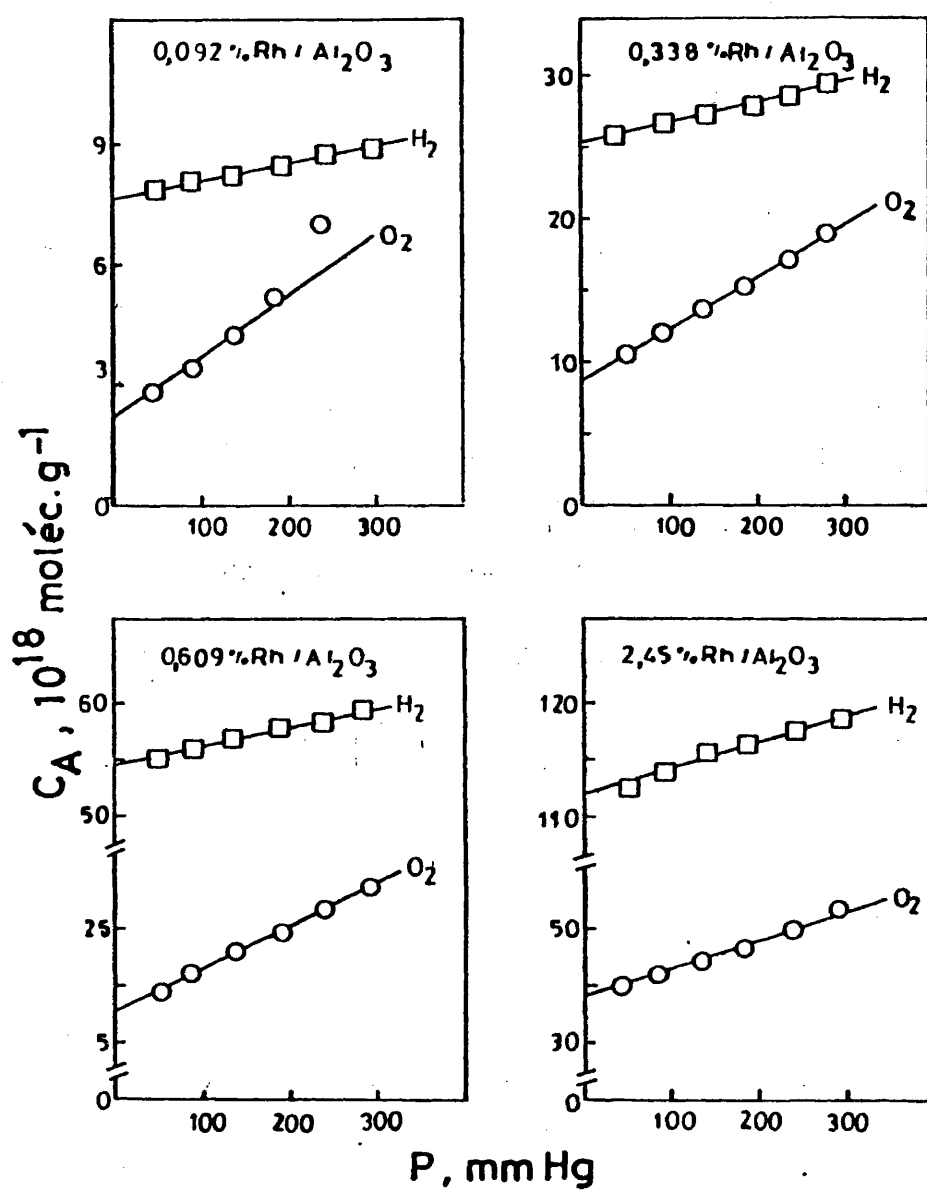


Fig. 64

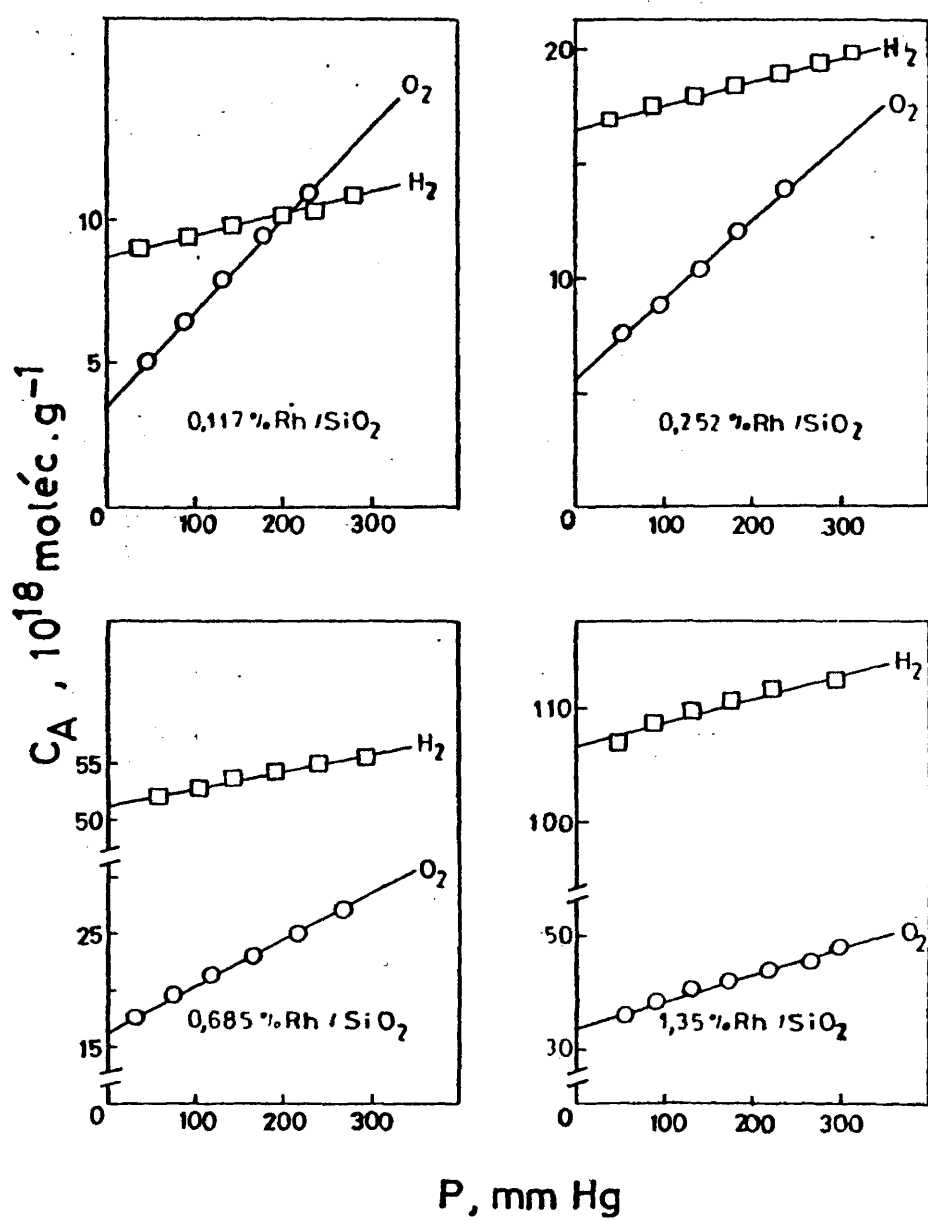


Fig. 65

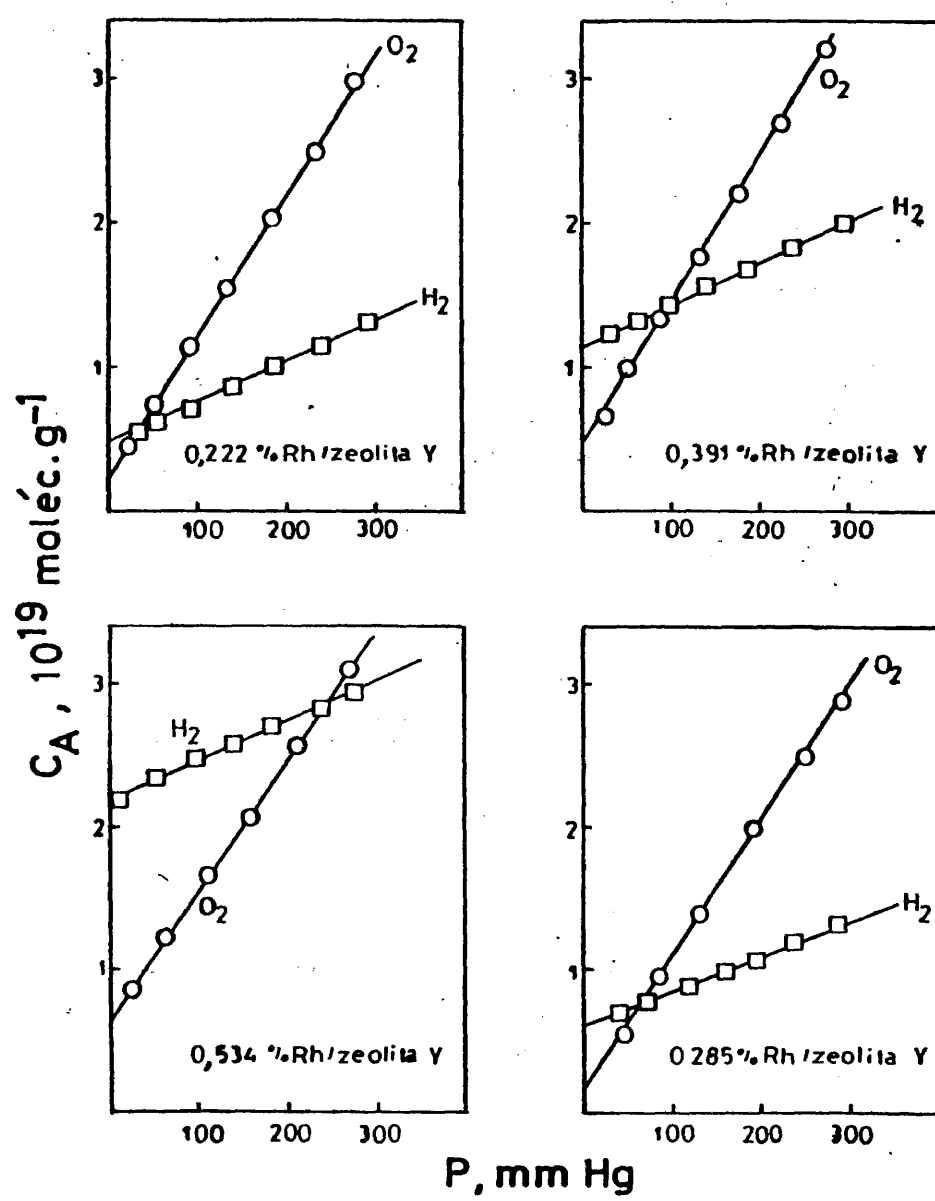


Fig . 66

Determinación de tamaños de cristal metálico en catalizadores Rh/Al₂O₃, Rh/SiO₂ y Rh/zeolita Y por el método de valoración O₂-H₂

todo de valoración O ₂ -H ₂					
% Rh	CO ₂ molec g ⁻¹ cat	C _{H₂} molec g ⁻¹ cat	H ₂ /O ₂	* d (Å)	
0,092 Rh/Al ₂ O ₃	2,40.10 ¹⁸	7,55.10 ¹⁸	3,15	10	
0,338 "	8,60	25,5	2,97	11	
0,609 "	17,40	54,5	3,13	9	
2,45 "	37,90	112,0	2,96	17	
0,117 Rh/SiO ₂	3,40.10 ¹⁸	8,75.10 ¹⁸	2,57	11	
0,252 "	5,65	16,6	2,94	12	
0,685 "	16,70	51,2	3,07	11	
1,35 "	34,0	106,6	3,13	10	
0,222 Rh/zeolita Y	1,70.10 ¹⁸	4,50.10 ¹⁸	2,65	39	
0,285 "	2,00	6,15	3,08	37	
0,391 "	4,05	11,4	2,81	27	
0,534 "	6,13	22,0	3,59	19	

* d : calculado con estequiometría de Benson y Boudart



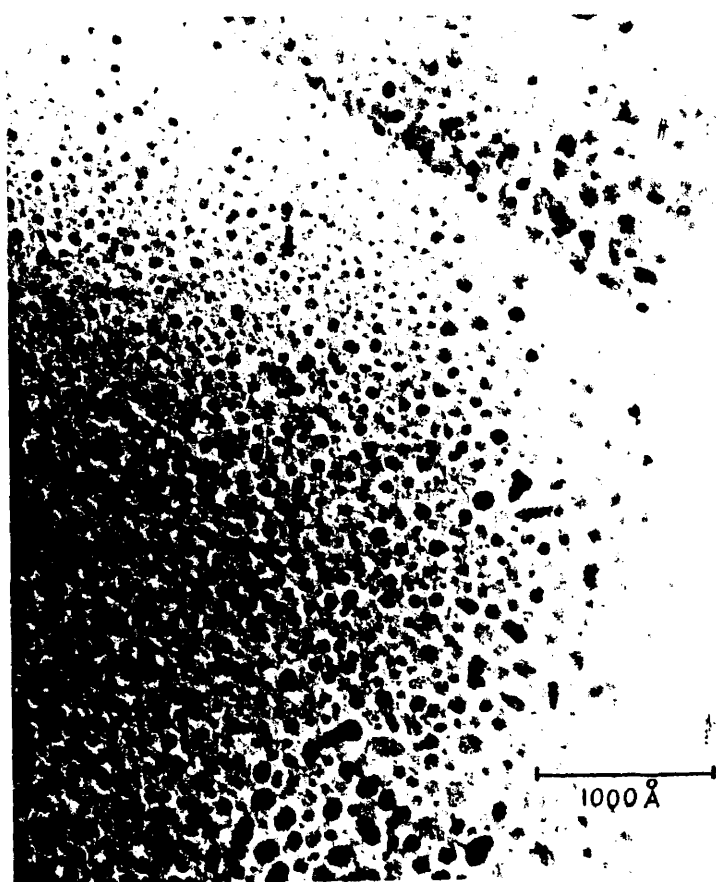
2,45% Rh/ γ Al₂O₃

Fig.67



1.35% Rh/SiO₂

Fig.68



0,534 %Rh/zeolita Y

Fig.69

la Figura 69, la microfotografía corresponde a una muestra de 0,534% Rh/zeolita Y, para la que se utilizó la técnica de corte con ultramicrotomo. El contraste es relativamente bueno en todas las microfotografías, en las que se observa un dominio relativo de las partículas más pequeñas (<20 Å), lo que hace bastante más difícil la operación de contaje.

En las Figuras 70-72 se han representado en forma de histogramas porcentuales los resultados obtenidos para el conjunto de catalizadores de rodio soportado. Los diámetros medios se calcularon a partir de las relaciones:

$$d_l = \frac{\sum Ni \, di}{\sum Ni} \quad ; \quad d_{sv} = \frac{\sum Ni \, di^3}{\sum Ni \, di^2} \quad y \quad d_v = \frac{\sum Ni \, di^4}{\sum Ni \, di^3}$$

y los resultados se recogen en la Tabla XIX.

VI.7. DIFRACCION DE RAYOS X

Esta técnica no pudo ser aplicada a la determinación cuantitativa del tamaño de cristal metálico debido a que la magnitud media de partícula de los catalizadores de rodio es inferior al límite de detección del método, observándose bandas demasiado anchas que se confunden con la línea de fondo del difractograma.

VI.8. DISCUSION

En la Tabla XX se da un cuadro resumen de los tamaños de partícula metálica de catalizadores de rodio soportado obtenido por aplicación de los

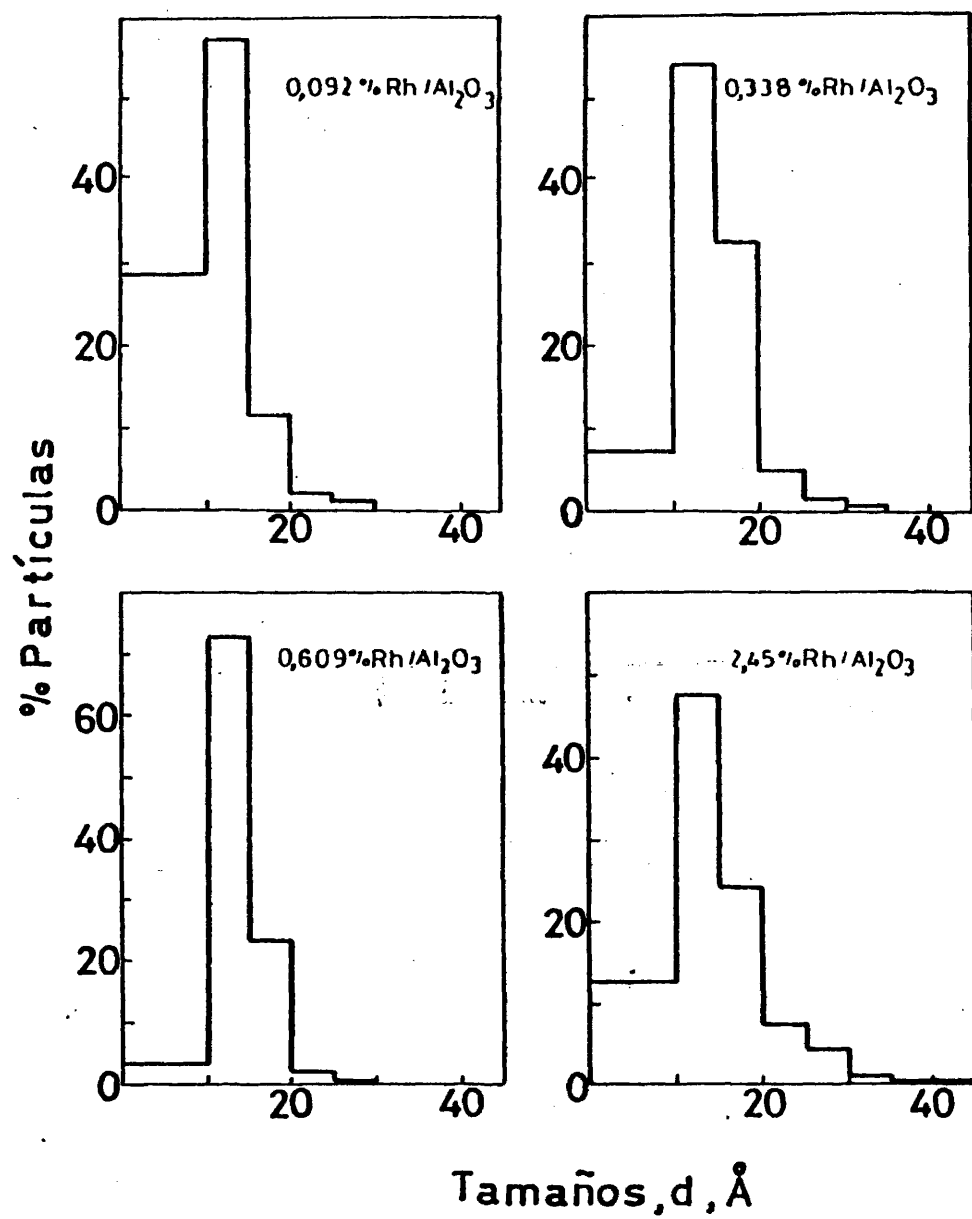


Fig. 70

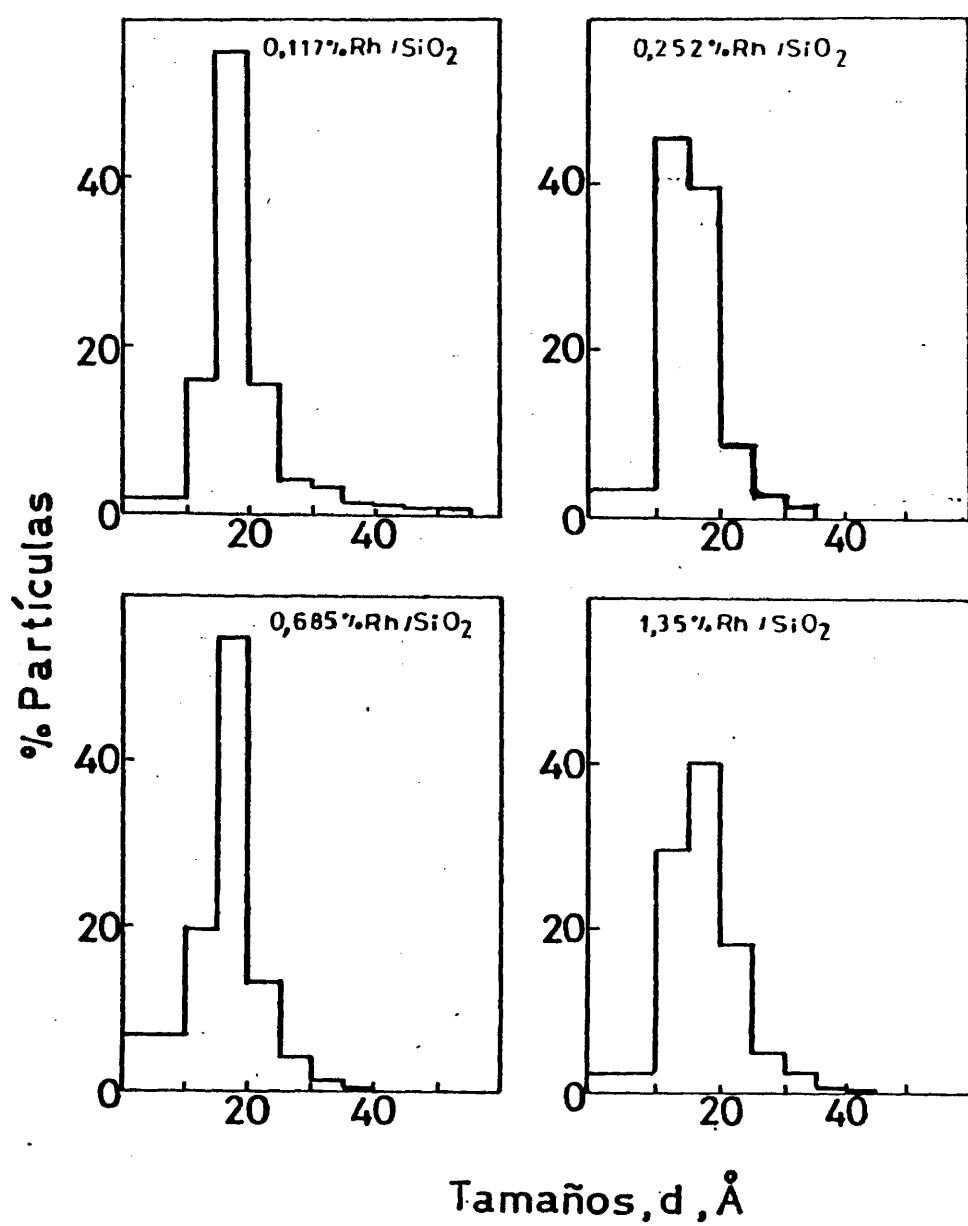


Fig. 71

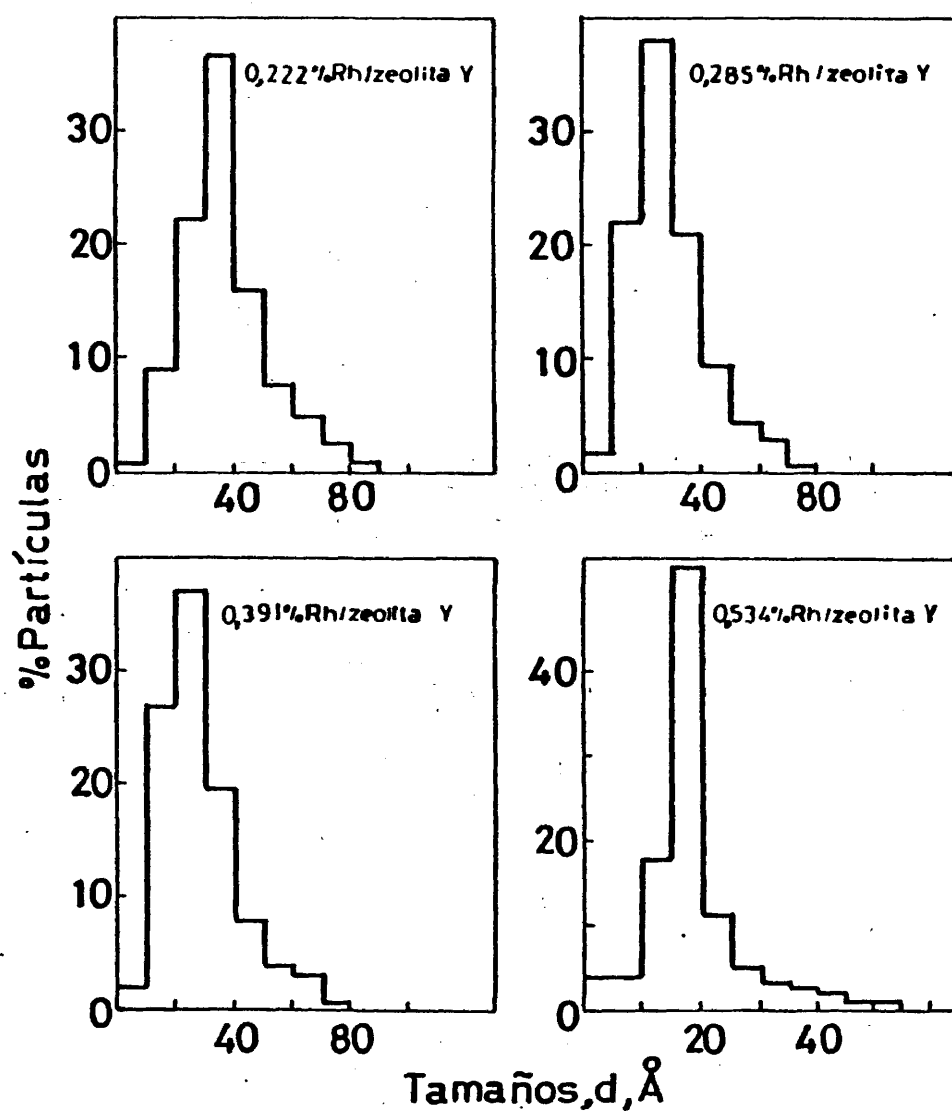


Fig.72

Tamaños de cristal metálico en catalizadores de rodio soportado, determinados por microscopía electrónica

% Pt	MICROSCOPIA ELECTRONICA			
	$d = \frac{\sum Ni di}{\sum Ni}$	$d_{sv} = \frac{\sum Ni di^3}{\sum Ni di^2}$	$d_v = \frac{\sum Ni di^4}{\sum Ni di^3}$	
0,092 Rh/Al ₂ O ₃	12	14	16	
0,338 "	15	17	18	
0,609 "	14	15	16	
2,45 "	16	24	31	
0,117 Rh/SiO ₂	19	27	33	
0,252 "	21	22	25	
0,685 "	17	20	21	
1,35 "	18	24	30	
0,222 Rh/zeolita Y	37	48	54	
0,285 "	29	41	46	
0,391 "	28	40	46	
0,534 "	19	28	34	

Tamaños de cristal metálicos en catalizadores Rh/ γ - Al_2O_3 , Rh/ SiO_2 y Rh/zeolita Y determinados por diferentes métodos físicos y de quimisorción selectiva

% Rh	Diámetros, Å					
	Quimisorción de hidrógeno		Quim. CO		Quim. O_2	
	100-300 mmHg	100-300 mmHg	1-4 mmHg	25°C	25°C	100-300 mmHg
	100-300 mmHg	100-300 mmHg	100-300 mmHg	100-300 mmHg	100-300 mmHg	100-300 mmHg
0,092 Rh/ Al_2O_3	10	10	14	10	10	14
0,338	11	11	16	11	11	17
0,609	9	10	16	11	9	15
2,45	21	21	28	17	17	24
0,117 Rh/ SiO_2	22	24	14	9	11	27
0,252	14	15	21	12	12	22
0,635	11	11	18	11	11	20
1,35	10	11	18	11	10	24
0,222 Rh/zeolita Y	55	55	112	35	39	48
0,285	44	39	78	38	27	41
0,390	38	40	63	26	37	40
0,534	19	18	46	23	19	28

diferentes métodos utilizados en este trabajo.

La quimisorción de hidrógeno, en los dos conjuntos de condiciones empleadas, da resultados muy similares, lo que es de esperar por estar ambas temperaturas, 0°C y 25°C, en el tramo horizontal de la isóbara de adsorción (Figura 50), atribuido a la existencia de la monocapa de gas adsorbido.

La quimisorción de CO se reduce en general a tamaños mayores a los calculados a partir de la quimisorción de hidrógeno, debido probablemente a la incertidumbre respecto a la estequiometría de adsorción 1:1 utilizada. Como ya se indicó en el apartado VI.3., el estudio experimental realizado sobre los distintos catalizadores de rodio, dió siempre relaciones $\text{CO:H} < 1$, de acuerdo con el trabajo de Yates y Sinfelt (54) y con la serie de espectros IR obtenidos. Del trabajo experimental, parece evidente que la utilización de una relación 1:1 no puede ser correcta, siendo más lógica que la estequiometría de adsorción CO:Rh_s , en contra de las afirmaciones de Wanke y Dougharty (63), demostrado el dominio de la especie lineal y de la banda correspondiente a CO unido a multicentros, es siempre inferior a la unidad. En todo caso y a falta de datos cuantitativos serios sobre la variación de la relación CO:Rh_s con el tamaño de la partícula metálica se ha preferido utilizar la relación estequiométrica $\text{CO:Rh}_s = 1:1$ a título meramente estimativo.

A similitud de lo que sucede con los catalizadores de platino soportado, la quimisorción de oxígeno a temperatura ambiente sobre catalizadores de rodio ha dado tamaños de partícula casi iguales a los obtenidos por quimisorción de hidrógeno, confirmando resultados encontrados anteriormente -

sobre catalizadores $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ por Paryjczak (91) y Fuentes y Figueras (100).

La aplicación del método de valoración de Benson y Boudart (34) a los catalizadores de rodio ha dado resultados mucho más consecuentes con los otros métodos utilizados que sobre los catalizadores $\text{Pt}/\text{soporte}$, con estequiometrías H/O próximas a tres.

La microscopía electrónica de transmisión dió resultados más altos que los obtenidos por quimisorción selectiva, probablemente debido a problemas de muestreo durante el contaje, por el dominio de partículas demasiado pequeñas, próximas al límite inferior de resolución del método.

Del conjunto de procedimientos experimentales empleados se puede concluir que los métodos de quimisorción directa de hidrógeno, oxígeno o valoraciones se pueden utilizar con cierta confianza para la determinación de superficies metálicas en catalizadores de rodio soportado. Sin embargo, debido a las altas dispersiones metálicas obtenidas, los resultados cuantitativos para los tamaños de cristal metálico, deben tomarse con cierta reserva, debido a que en estos casos, el cristal pudiera presentar propiedades diferentes a las del mismo metal en estado másico (45, 70).

178

VII.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

VII. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En la presente Memoria se recoge un estudio experimental sobre la aplicación de diferentes métodos de quimisorción selectiva y físicos a la determinación del tamaño de partícula, superficie metálica y dispersión de catalizadores de platino y rodio soportado sobre alúmina, sílice y zeolita Y. El énfasis principal del trabajo consistió en el estudio de la quimisorción de hidrógeno en diferentes condiciones experimentales en las que se puede atribuir la monocapa. La quimisorción directa de CO, incluido un estudio por espectroscopía IR de las especies adsorbidas, la quimisorción de oxígeno y la valoración oxígeno/hidrógeno (método de Benson y Boudart) fueron seguidamente estudiados como métodos comparativos. Finalmente se pusieron a punto procedimientos para la determinación de tamaños de partícula por microscopía electrónica de transmisión y el método sencillo de Debye-Scherrer de difracción de rayos X fué aplicado a la determinación de diámetros en los catalizadores con partículas metálicas dominantes por encima de 30 Å.

El trabajo experimental comenzó con una fase previa en la que se realizó la selección seguida de un extenso estudio de caracterización estructural y textural de los soportes; se prepararon las series de catalizadores, con contenidos en metal de 0,1 a 3,5% en peso, después de un previo estudio teórico y práctico de métodos de impregnación para conseguir dispersiones metálicas próximas a las de los catalizadores buenos de tipo comercial; y se realizó el montaje de los sistemas volumétricos de adsorción para la determinación de isotermas: uno con un manómetro de capacitancias como transductor de presión para alcanzar presiones hasta 1000 mmHg, y otro con un par de termistores para traba-

jar a presiones más bajas (< 1 mmHg).

Se continuó el trabajo con un detallado estudio sobre la adsorción de hidrógeno en los soportes a distintas temperaturas y métodos más apropiados para realizar esta corrección. Asimismo se fijaron condiciones experimentales - tiempos y temperaturas de desgasificación - para conseguir catalizadores con una superficie metálica limpia previamente a la realización de los experimentos de quimisorción. La quimisorción de hidrógeno en el intervalo -195°C a 300°C fué estudiada sobre todas las series de catalizadores. Para las muestras de platino, se tuvo un interés particular en los experimentos realizados en tres conjuntos de condiciones experimentales : a) 0°C , presiones 100-300 mmHg, extrapolación a presión cero. b) 0°C , presiones < 1 mmHg, c) 250°C , 250 mmHg, corrección por diferencia. En los catalizadores de rodio, el interés se centró en los experimentos a 0°C - 25°C , presiones 100-300 mmHg, extrapolación a presión cero. Asimismo se estudió la quimisorción de CO a temperatura ambiente, presiones < 5 mmHg; la quimisorción de oxígeno a temperatura ambiente, presiones 100-300 mmHg, extrapolación a presión cero; y el método de valoración oxígeno-hidrógeno a temperatura ambiente. Como ya se indicó, espectros IR de CO quimisorbido fueron realizados para la identificación y determinación de la importancia relativa de las especies CO lineal y puenteada.

Cálculos de la superficie metálica, tamaño de partícula y dispersiones fueron realizados, utilizando estequiometrías de adsorción y sección transversal de los átomos metálicos regularmente aceptadas. Paralelamente se realizaron estudios por microscopía electrónica de transmisión, aplicando diferentes procedimientos experimentales para la preparación de muestras,

adoptando finalmente las técnicas de réplica extractiva para los catalizadores soportados en alúmina y sílice y el procedimiento de corte con ultramicrotomo para catalizadores metal/zeolita Y. Se empleó además el método del ensanchamiento de las líneas de difracción para la determinación del tamaño de cristal de catalizadores, procedimiento que sólo pudo utilizarse para las muestras con mayor contenido en metal y tamaños de partícula superiores a unos 30 Å.

Del conjunto de resultados experimentales obtenidos, se pueden extraer como principales conclusiones las siguientes:

1) La adsorción de hidrógeno sobre alúmina es un proceso muy lento, poco reproducible, dando lugar a veces a isothermas (pseudoisothermas) con trazados ligeramente parabólicos. Las isothermas H_2 -sílice son henrianas en el intervalo de temperatura $-78^\circ C - 300^\circ C$. Asimismo, tienen un trazado henriano las isothermas H_2 -zeolita Y a temperaturas $< 250^\circ C$, temperatura a la que comienza una adsorción activada.

Como consecuencia, la corrección debida al soporte es muy sencilla de realizar para los catalizadores sobre sílice y zeolita Y (a temperaturas $< 250^\circ C$) por extrapolación de la parte recta de la isoterma a presión cero. Para catalizadores soportados sobre alúmina es preferible una corrección experimental por diferencia entre una isoterma sobre el catalizador y sobre el soporte o la utilización de presiones y temperaturas bajas.

Para la quimisorción de oxígeno se pueden aplicar criterios similares (extrapolación a presión cero). El CO se adsorbe a una mayor proporción sobre

los soportes, por lo que la utilización de este método de corrección exige el empleo de presiones bajas (< 5 mmHg).

2) Para la obtención de isothermas de adsorción reproducibles, los catalizadores de platino soportado exigen un tiempo mínimo de desgasificación de dos horas a 500°C . Usualmente, se utilizaron tiempos de 12 horas a la misma temperatura. Los catalizadores de rodio requieren como criterio de limpieza condiciones aún más drásticas : 16 horas a 500°C o 3 horas a 530°C .

3) Las isóbaras de adsorción de hidrógeno sobre catalizadores de platino y rodio soportados presentan un tramo horizontal entre -78°C a 50°C , - probablemente correspondiente a la formación de la monocapa.

La quimisorción a 0°C , presiones de hidrógeno < 1 mmHg, extrapolación a presión cero, es completamente reproducible y aplicable a los catalizadores platino/alúmina y platino/sílice. La quimisorción a 0°C , 100-300 mmHg, extrapolación a presión cero y la quimisorción a 250°C , 250 mmHg, corrección - por diferencia, dan valores similares, ligeramente superiores, para la cantidad de hidrógeno atribuida a la monocapa quimisorbida sobre el metal.

Resultados de la quimisorción de hidrógeno a 0°C - 25°C , 100-300 mmHg, extrapolación a presión cero, sobre catalizadores de rodio soportados dieron resultados para la cantidad de hidrógeno quimisorbido prácticamente iguales.

Las dispersiones metálicas o tamaños de partícula obtenidos son característicos de catalizadores de metal noble bien dispersos. Los catalizadores de platino soportados sobre alúmina presentan diámetros entre 13-45 Å,

para contenidos en platino entre 0.097 y 2,20% Pt en peso, confirmando que el tamaño de partícula metálica depende menos del contenido en metal que del método de preparación. Los catalizadores Pt/sílice presentan tamaños superiores, entre 13 y 105 Å, debido a la menor interacción metal /soporte. Los catalizadores Pt/zeolita Y presentan dispersiones muy altas (tamaños 11-18 Å). También son altas las dispersiones encontradas para los catalizadores de rodio (10-20 Å).

4) La quimisorción de CO a temperatura ambiente dió resultados concordantes con los obtenidos por la quimisorción de H_2 , cuando se aplica al estudio de catalizadores Pt/ Al_2O_3 y Pt/ SiO_2 , con dispersiones medias ($0,25 < D < 0,5$). El CO no puede ser quimisorbido por el platino en muestras Pt/zeolita Y cuando los cristales del metal se encuentran en la unidad sódalita, no siendo aplicable el método. Tampoco pudo utilizarse con éxito en los catalizadores de rodio, por encontrarse estequiometrías variables $CO:H_2$ probablemente debido a la formación de carbonilos de contenido de CO variable con el grado de coordinación del átomo de rodio superficial (vértices, aristas, etc.).

5) La quimisorción de oxígeno a 25°C sobre catalizadores de platino soportado da resultados muy parecidos a los obtenidos por quimisorción de hidrógeno, salvo en los catalizadores Pt/zeolita Y (que quimisorben menores cantidades de oxígeno, $O_2:H_2$ 1, probablemente por problemas de tipo estérico). Para los catalizadores de rodio soportado la concordancia de resultados es muy buena.

6) Las valoraciones $O_2:H_2$ (método de Benson y Boudart) dieron estequiometrías variables para los catalizadores de platino soportado -2,35 a 4,41-

no siendo recomendable su utilización para la determinación de superficies metálicas de estos catalizadores. Para las muestras de rodio, las variaciones de estequiometría son más pequeñas - 2,57 a 3,59 - y los tamaños de cristal calculados a partir de la cantidad total de hidrógeno quimisorbido son similares a los obtenidos por quimisorción directa de este gas.

7) La microscopía electrónica de transmisión, procedimiento de réplica extractiva, da información directa sobre el tamaño, forma y distribución de las partículas metálicas en catalizadores de platino o rodio soportados sobre sílice y alúmina. Los resultados obtenidos para el tamaño medio suelen ser más altos que los encontrados por el método de quimisorción directa de hidrógeno, posiblemente debido a problemas de conteo por el dominio de partículas más pequeñas, próximas al límite inferior de resolución del método. Para los catalizadores metal/zeolita Y es preferible el método de corte con ultramicrotomo que dió resultados comparativamente similares (tamaños medios algo mayores a los encontrados a partir de los métodos de quimisorción directa).

8) La difracción de rayos X, método de Debye-Scherrer, da resultados estimativos muy rápidos para catalizadores de platino soportado con contenidos en metal del orden de 1% y superiores y tamaños de partícula por encima de 30 Å. El método no fue aplicable a los catalizadores de rodio debido a su buena dispersión. Los valores calculados son siempre más altos que los obtenidos a partir de los otros métodos.

195

VIII BIBLIOGRAFIA

- (1). Taylor, H.S., Proc.Roy.Soc., A 108, 105 (1925)
- (2). Benton, A. J.Am.Chem.Soc., 48, 1850 (1926)
- (3). Burstein, R y Frumkin, A., Trans.Faraday Soc., 28, 273 (1932)
- (4). De Boer, J.H., y Dippel, C.F., Z.physik.Chem., B 3, 407 (1929)
- (5). Brunauer, S y Emmett, P.H., J.Am.Chem.Soc., 62, 1732 (1940)
- (6). Beeck, O., Advan.Catal., 2, 151 (1950)
- (7). Boreskov, G.K y Karnauchov, A.P., Zh.Fiz.Khim., 26, 1814 (1952)
- (8). Chon, H., Fisher, R.A., Tomeszco, E. y Aston, J.G., Actes II Congr. Int. Catalyse. Vol.1, p.217, Editions Technip, Paris, 1961
- (9). Spenadel, L. y Boudart, M., J. Phys.Chem., 64, 205 (1960)
- (10). Mills, G., Weller, S.W. y Cornelius, E.B., Actes II Congr.Int.Catalyse, Vol.2, p.2221, Editions Technip, Paris 1961
- (11). Ljubarskij, G.D., Actes II Congr. Int.Catalyse, Vol.2, p.1559, Editions Technip, Paris, 1961
- (12). Boudart, M., Advan.Catal., 20, 153 (1969)
- (13). Shelef, M. y Kummer, J.T., Chem.Eng.Proc., 67, N°115, 74 (1971)
- (14). Hughes, T.R., Houston, R.J. y Sieg, P.P., Ind.Eng.Chem.Process. Des.Develop., 1, 96 (1962)
- (15). Schlosser, E.G., Chem.Eng.Tech., 39, 409 (1967)
- (16). Turkevich, J., Conferencia en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, 1979
- (17). Neal, A.H., en "Preparation of Catalysts II", p.719, B.Delmon, P.Granger, P.Jacobs y G.Poncelet, Eds., Elsevier, Amsterdam (1979)
- (18). Boreskov, G.K., cita 17, p.213
- (19). Pitkethley, R.C., Sing, K.S.W. y Wilson, R., cita 17, p.715

- (20). Derouane, E.G., cita 17, p.727
- (21). Weller, S.W., Comunicación personal
- (22). Allen, T., "Particle Size Measurement", Chapman, 2^a Ed. Londres 1974
- (23). White, T.E., Catal.Rev., 8(1), 117, (1973)
- (24). Stockham, J.D., en "Particle size analysis", Stockham, J.D. y Fochtman, E.G., Eds., Ann Arbor Science Publishers, Michigan 1977
- (25). Smith, W.L., J.Appl.Cryst., 5, 127, (1972)
- (26). Adam, C.R., Benesi, H.A., Curtis, R.M. y Meisenheimer, R.G., J.Catal., 1, 336, (1962)
- (27). Klug, H.P. y Alexander, L.E., "X-Ray Diffraction Procedures" Wiley, Nueva York, 1954
- (28). Dorling, T.A. y Moss, R.L., J.Catal., 7, 378 (1967)
- (29). Grange, P., Conferencia en el Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, Madrid, 1980
- (30). Delayhe, M. en "Espectrometría Raman en sólidos". Curso de Pascua de la Universidad de Valladolid, Almúñecar (Granada) 1979
- (31). Mendioroz, S., García Fierro, J.L., y Pajares, J.A. "Caracterización de un catalizador de Ni soportado sobre kieselghur". Informe presentado a Explosivos Río Tinto, 1977
- (32). Mendioroz, S., García Fierro, J.L. y Pajares, J.A. "Análisis y caracterización textural de un catalizador experimental de Pd/amberlite". Informe para Explosivos Río Tinto, 1977
- (33). Mendioroz, S., Reyes, P. y Pajares, J.A. "Caracterización de catalizadores de Pd/AlPO₄". Informe para el Depto. de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, 1980
- (34). Benson, J.E. y Boudart, M.J. Catal., 4, 704 (1965)
- (35). Reyes, P. y Pajares, J.A.. Resultados no publicados
- (36). Brunauer, S., Mikhail, R.Sch. y Bodor, E.E., J.Colloid Interface Sci., 23, 266 (1967)

- (37). Gottwald, B.A. en "Proc. International Symposium Surface Area Determination" p.59. Butterworth, Londres, 1970
- (38). Bolton, A.P. en "Experimental Methods in Catalytic Research" Vol. II R.B. Anderson y P.T. Dawson. Eds. Academic Press, Nueva York, 1976
- (39). Dorling, T.A., Lynch, B.W.J. y Moss, R.L. J. Catal., 20, 190 (1971)
- (40). Brunelle, J.P., Sugier, A. y Lepage, J.F., J. Catal., 43, 273 (1976)
- (41). Brunelle, J.P., Pure. Appl. Chem., 50, 1211 (1978)
- (42). Santacesaria, E. Carra, S. y Adami, I., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 16, 41 (1977)
- (43). Maatman, R.W. y Prater, C.D., Ind. Eng. Chem., 49, 253 (1957)
- (44). Cid, R. Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, 1974
- (45). Anderson, J.R. "Structure of Metallic Catalysts". Academic Press Nueva York, 1975
- (46). Gallezot, P., Alarcón-Díaz, A. Dalmon, J.A., Renouprez, A.J. e Imelik, B., J. Catal., 39, 334 (1975)
- (47). Dautzenberg, J.M. y Wolters, H.B.M., J. Catal., 51, 26 (1978)
- (48). García Fierro, J.L., Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, 1976
- (49). Gonzalez Tejuca, L., Tesis Doctoral, Universidad Complutense Madrid, 1970
- (50). Bennett, J.M., y Tompkins, F.C., Trans. Faraday Soc., 53, 185 (1957)
- (51). González del Prado, J.E., Gonzalez Tejuca, L. y Pajares, J.A. An. Fis., 69, 345 (1973)
- (52). Gonzalez Tejuca, L., Pajares, J.A., y Garcia Fierro, J.L., Z. Phys. Chem. Neue Folge, 100, 43 (1976)
- (53). Gruber, H., J. Phys. Chem., 66, 48 (1962)
- (54). Yates, D.J.C. y Sinfelt, J.H., J. Catal., 8, 348 (1967)

- (55). Dalmai-Imelik, G., Leclercq, C. y Mutin, I., J. Microscopie, 20, 123 (1974)
- (56). Moss, R. L. en "Experimental Methods in Catalytic Research" Vol. II. R. B. Anderson y P. T. Dawson. Eds. Academic Press, Nueva York, 1976
- (57). Gallezot, P., Catal. Rev.- Sci. Eng., 20(1), 121 (1979)
- (58). Spurr, J., J. Ultrastruc. Res., 26, 31 (1969)
- (59). Ruiz Paniego, A. y Guil Pinto, J. M., Resúmenes de la IV Reunión Nacional de Adsorción, Universidad de Sevilla, Sevilla 1979
- (60). Muller, J., Rev. Pure Appl. Chem., 19, 151 (1969)
- (61). Weller, S. W. y Montagna, A. A., J. Catal., 21, 309, (1971)
- (62). Scholten, J. J. F. en "Preparation of Catalysts II". p. 685, B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs y G. Poncelet, Eds. Elsevier, Amsterdam, 1979
- (63). Wanke, S. E. y Dougharty, N. A., J. Catal., 24, 367 (1972)
- (64). Poltorak, O. M. y Boronin, V. S., Zh. Fiz. Khim., 39, 1476 (1965)
- (65). Corma, A., Reyes, P. y López Agudo, A.. Resultados no publicados
- (66). Kiselev, A. V. y Lygin, V. I. en "Infrared Spectra of Adsorbed Species", L. H. Little, Academic Press, Londres, 1966
- (67). Mears, D. E. y Hansford, R. C., J. Catal., 9, 125 (1967)
- (68). Wilson, G. R. y Hall, W. K., J. Catal., 17, 190 (1970)
- (69). Paryjczak, T. Zieliński, P. y Józwiak, W., J. Chromatogr., 160, 247 (1978)
- (70). Farrauto, R., AIChE Symposium Series 70 (N°143), 9 (1974)
- (71). Rockova, E., J. Catal., 48, 137 (1977)
- (72). Toya, T., Supp. Prog. Theoret. Phys., 23, 250 (1962)
- (73). Toya, T. y Horiuti, T., J. Res. Inst. Cat. Hokkaido Univ., 16, 605 (1968)

- (74). Hayward, D.O., en "Chemisorption and Reactions on Metallic Films" Vol.1. J.R.Anderson Ed., p.226, Academic Press, Londres, 1971
- (75). Tsuchiya, S. Amenomiya, Y y Cvetanovic, R. J.Catal., 19, 245 (1970)
- (76). Stephan, J.J., Ponec, V. y Sachtler, W.M.H., J.Catal., 37, 81 (1975)
- (77). Lang, B., Joyner, R.W. y Somorjai, G.A., Surface Sci., 30, 440 (1972)
- (78). Baró, A.M. e Ibach, H., Surf.Sci., 88, 384 (1979)
- (79). Dowden, D.A., Proc. of IVth International Congress on Catalysis p.163, Moscú, 1968
- (80). Darensbourg, D.J. y Einschens, R.P. en Proc.Vth International Congress on Catalysis, p.371, Amsterdam, 1973
- (81). Pliskin, W.A. y Einschens, R.P., Z.Phys.Chem., 24, 11 (1960)
- (82). Eley, D.D, Moran, D.M. y Rochester, C.H., Trans.Far.Soc., 64, 2168 (1968)
- (83). Candy, J.P., Fouilloux, P. y Primet, M., Surface Sci., 72, 167 (1978)
- (84). Beeck, O., Advan.Catal., 2 151 (1950)
- (85). Kral, H., Z.Physic.Chem. Neue Folge, 48, 129 (1966)
- (86). Blayholder, G., Proc.3rd.International Congress on Catalysis, Amsterdam, vol.1, p.657, (1964)
- (87). Paryjczak, T., Józwiak, W.K. y Góralski, J., J.Chromatogr., 152 375 (1978)
- (88). Weller, S.W. y Montagna, A.A., J.Catal., 20, 391 (1971)
- (89). Basset, J.M., Theolier, A., Primet, M. y Prettre, M., Proc.Vth International Congress on Catalysis, Vol:II, p.915, Miami (1972).
- (90). Germain, J.E., Ostyn, M. y Beaufils, J.P., J.Chim.Phys., 61, 686 (1964).
- (91). Paryjczak, T., Józwiak, W.K. y Góralski, J., J.Chromatogr., 166 65 (1978).

- (92). Popova, N.M. y Babenkova, L.V., *React. Kinet. Catal.*, 11(2), 187 (1979)
- (93). Ponec, V., Knor, Z. y Cerný, S., *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 30, 208 (1965)
- (94). Beeck, O., *Discussions Faraday Soc.*, 8, 118, (1950)
- (95). Lanyon, M.A. y Trapnell, B.M.W., *Proc. Roy. Soc.*, A 277, 387 (1955)
- (96). Brennan, D., Hayward, D.O. y Trapnell, B.M.W., *Proc. Roy. Soc.*, A 256, 81 (1960)
- (97). Edwards, S.M., Gasse, R.P.H., Green, D.P., Hawskins, D.S. y Stevens, A.J., *Surf. Sci.*, 72, 213 (1978)
- (98). Polizzotti, R.S. y Ehrlich, G., *J. Chem. Phys.*, 71, (1), 259 (1979)
- (99). Breiter, M., *Electrochim. Acta.*, 7, 25 (1962)
- (100). Fuentes, S. y Figueras, F., *J. Catal.*, 61, 443 (1980)
- (101). Reid, J.U., Thompson, S.J. y Webb, G., *J. Catal.*, 30, 378 (1973)
- (102). Yang, A.C. y Garland, C.W., *J. Phys. Chem.*, 61, 1504 (1957)
- (103). Primet, M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 74, 2570 (1978)
- (104). Cotton, F.A. y Wilkinson, G. "Advances Inorganic Chemistry" p.612, Intersciences Publishers, Nueva York, 1962

